

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Avelino José Arantes Pinheiro

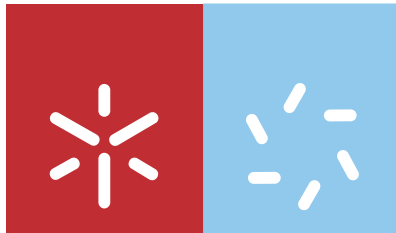
Ocorrências hidrominerais associadas ao acidente Gerês-Lobios: conceptualização do funcionamento hidrogeológico do sistema hidrotermal.

Ocorrências hidrominerais associadas ao acidente Gerês-Lobios: conceptualização do funcionamento hidrogeológico do sistema hidrotermal.

Avelino José Arantes Pinheiro

UMinho | 2011

Janeiro de 2011



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Avelino José Arantes Pinheiro

Ocorrências hidrominerais associadas ao acidente Gerês-Lobios: conceptualização do funcionamento hidrogeológico do sistema hidrotermal.

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Ordenamento e Valorização de
Recursos Geológicos

Trabalho efectuado sob a orientação do
Doutor Alberto da Silva Lima

Janeiro de 2011

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Sem a colaboração e o incentivo de algumas pessoas este trabalho não teria sido levado a bom termo, por isso para elas os meus mais sentidos agradecimentos.

Ao meu orientador, Doutor Alberto da Silva Lima, que para além de me ensinar tudo o que sei sobre hidrogeologia no âmbito do Mestrado em Ordenamento e Valorização de Recursos Geológicos, teve um papel importante ao lançar-me o desafio deste trabalho, ao qual aceitei, sem arrependimento. Para além de tudo, muitas vezes se tornou num companheiro de campo. Fica aqui, um agradecimento profundo por toda a ajuda, todos os conselhos e todas as perguntas que proferiu ao longo do trabalho, permitindo assim melhorá-lo.

À minha família, a quem dedico este trabalho, agradeço o esforço financeiro e anímico que me deram durante todo o trabalho.

À Raquel, a minha princesa, muito obrigado por tudo, pela ajuda, pela força e dedicação.

Ao amigo Viriato Oliveira, um obrigado pelo acompanhamento ao campo e por toda a ajuda no transporte de amostras assim como o meio de transporte disponibilizado.

A todos os meus amigos, que são muitos, felizmente, um agradecimento pela força que me deram ao longo do trabalho.

Ao Dr. Pedro Araújo e Isabel Outeirinho da Universidade de Vigo, pela cedência de bibliografia, que me foi útil durante o trabalho.

A todos os funcionários do DCT-UM que de uma forma ou outra me apoiaram, expresso a minha gratidão.

Às termas de Gerês por me terem permitido efectuar recolhas de água termal e especialmente ao Sr. Matos pela constante disponibilidade para me atender.

Ao Guia do Parque Nacional Peneda-Gerês, o Sr. António Rebelo um muito obrigado por me acompanhar, pelas informações prestadas sobre os locais, pelo enorme esforço realizado nos trajectos que efectuamos, enfim, por tudo.

Aos Engenheiros Miguel Pimenta e Pedro Henriques pela permissão para circular no parque Peneda-Gerês sem qualquer tipo de restrições e por me autorizarem a fazer colheitas de água. Ainda agradeço a cedência de um guia para me acompanhar sem qualquer tipo de recompensa, a eles um profundo obrigado.

À doutora Lúcia Guise um agradecimento pelas amostras de análise dos aniões.

À Dra Joana Cavalheiro do laboratório do LNEG pelas análises químicas às águas termais de Gerês e Lobios.

Ao Hotel Caldária de Lobios, e a todos os seus funcionários, um agradecimento pela permissão para efectuar recolhas de água termal.

Resumo

O presente estudo teve como objectivo principal a conceptualização dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios. Este trabalho baseou-se essencialmente em técnicas de hidroquímica convencional e isotópica. Através dos isótopos estáveis da molécula da água das águas minerais, subterrâneas e superficiais, construiu-se um modelo dos circuitos das águas minerais. As águas superficiais da região em estudo inserem-se no grupo das cloretadas/bicarbonatadas-sódicas. As águas subterrâneas não minerais da região inserem-se no grupo das bicarbonatadas-sódicas. Do mesmo modo, as águas minerais de Gerês e Lobios inserem-se na fácies bicarbonatada-sódica. As águas minerais em estudo são águas constituídas por um fluido de origem profunda, misturado com águas subterrâneas de circulação pouco profunda. Estas águas apresentam teores isotópicos médios de -6,71‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ para o Gerês e -6,91‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ para Lobios. No que concerne aos teores médios de deutério, a água mineral de Gerês apresenta um teor de -40,55‰ VSMOW e a água mineral de Lobios apresenta um teor de -42,5‰ VSMOW. Estes teores isotópicos são compatíveis com os teores das águas meteóricas provenientes dos sectores culminantes da Serra de Gerês.

As temperaturas de reservatório não deverão ser inferiores a 82 °C no Gerês e a 97 °C para Lobios, apresentando profundidades de circulação subterrânea de ordem quilométrica. A circulação de água em profundidade estará associada principalmente a dois grandes acidentes: um de direcção WNW-ESE onde se instalou o Rio Homem e outro de direcção NNE-SSW, correspondente à Falha Gerês-Lobios. Estas fracturas constituirão os principais eixos colectores e de escoamento subterrâneo. Assim, à medida que a água meteórica se infiltra ao longo da Falha do Rio Homem dirigir-se-á, em profundidade, em direcção à Falha Gerês-Lobios. Uma vez nesta Falha, os fluidos seguem a direcção da mesma, mas divergem em dois sentidos opostos. No seu fluxo para Sul a água atingirá a nascente do Gerês, enquanto para Norte alcançará a emergência de Lobios.

O estudo efectuado não permitiu esclarecer totalmente o funcionamento hidrogeológico dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios, tendo ficado algumas questões em aberto, sobretudo no que respeita à sua mineralização incomum, nomeadamente no que se refere aos teores anormais de flúor e boro, não sendo explicáveis, aparentemente, pela simples interacção água-rocha.

Abstract

This study's main goal was the conceptualization of Gerês and Lobios hydromineral systems and was mainly based on hydrochemical and isotopic techniques. Data from mineral waters, surface waters and groundwaters allowed drawing a conceptual model for those hydrosystems. Surface waters of the study area fall within the chloride/bicarbonate-sodium type. Non-mineral groundwaters belong to the bicarbonate-sodium group. Similarly, Gerês and Lobios mineral waters fall into the sodium-bicarbonate facies. These waters have average isotope contents of -6.71‰ VSMOW $\delta^{18}\text{O}$ (Gerês) and -6.91‰ VSMOW $\delta^{18}\text{O}$ (Lobios). Average deuterium contents are of -40.55‰ VSMOW for Gerês and -42.5‰ VSMOW for Lobios. These isotopic signatures are consistent with the isotopic content of meteoric water from the highest areas of the Serra de Gerês.

The temperature of groundwater reservoirs shall not be less than 82 °C in Gerês and 97 °C in Lobios, consistent with deep pathways of several hundred meters. These pathways area mainly controlled by two major fault zones: a WNW-ESE direction, associated to Homem River and another direction NNE-SSW, corresponding to the Gerês-Lobios major fault. These fractures provide the main paths of groundwater flow. Thus, as the meteoric water infiltrates along the Homem River, it percolates towards the Gerês-Lobios fault. Then, deep fluids follow this orientation, but diverge in two opposite directions. In the southern branch, groundwater reaches Gerês area, while in the northern branch, it reach Lobios zone.

The study did not allowed to fully understand the hydrogeological conceptual model for the Lobios and Gerês hydrosystems and did not explain some issues, especially regarding the unusual mineralization, particularly in relation to abnormal levels of fluoride and boron.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| AGRADECIMENTOS..... | III |
| RESUMO..... | V |
| ABSTRACT..... | VI |
| ÍNDICE..... | VII |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. Águas minerais: passado e presente | 1 |
| 1.2. Origem da Água..... | 2 |
| 1.3. Circuito e mineralização..... | 3 |
| 1.4. Tipos hidrogeoquímicos..... | 5 |
| 1.5. Pertinência do estudo e objectivos..... | 8 |
| 1.6. Trabalhos prévios..... | 10 |
| 1.7. Estruturação da tese..... | 13 |
| 2. ENQUADRAMENTO..... | 14 |
| 2.1. Localização..... | 14 |
| 2.2. Geologia..... | 15 |
| 2.3. Quadro estrutural..... | 20 |
| 2.4. Geomorfologia..... | 21 |
| 2.5. Clima..... | 22 |
| 2.5. Província hidrogeoquímica..... | 23 |
| 3. METODOLOGIA..... | 24 |
| 4. CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA..... | 28 |
| 4.1. Verificação da qualidade dos dados | 28 |
| 4.1.1. Erro de balanço de cargas..... | 28 |
| 4.1.2. Relação entre a condutividade eléctrica medida e a concentração iónica..... | 29 |
| 4.2. Estrutura química..... | 30 |
| 4.3. Fácies hidroquímica..... | 35 |
| 4.4. Geotermometria..... | 38 |
| 4.5. Profundidade do circuito mineral..... | 41 |
| 4.6. Origem da mineralização das águas minerais..... | 42 |
| 5. CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA..... | 45 |
| 5.1. Fundamentos teóricos..... | 45 |
| 5.1.1. Elemento químico..... | 45 |
| 5.1.2. Isótopo..... | 46 |
| 5.1.2.1. Isótopos radioactivos..... | 47 |
| 5.1.2.2. Isótopos estáveis..... | 48 |
| 5.1.3. Isótopos ambientais em hidrogeologia..... | 49 |
| 5.1.4. Isótopos na precipitação | 58 |
| 5.1.4.1. Rectas meteóricas..... | 58 |
| 5.1.4.2. Fraccionamento Isotópico | 60 |
| A) Efeito continental..... | 61 |
| B) Efeito de altitude..... | 63 |
| C) Efeito de latitude..... | 67 |
| D) Efeito sazonal | 68 |
| E) Efeito de massa..... | 69 |
| F) Excesso de deutério..... | 70 |
| 5.1.5. Isótopos e áreas de recarga..... | 72 |
| 5.2. Resultados e discussão..... | 74 |
| 5.2.1. Variabilidade espacial..... | 75 |
| 5.2.2. Variabilidade temporal..... | 80 |
| 5.2.3. Origem das águas minerais..... | 81 |
| 5.2.4. Áreas de recarga dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios..... | 86 |
| 5.2.5. Graus de mistura e ascensão das águas minerais..... | 91 |
| 6. MODELO CONCEPTUAL..... | 93 |
| 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... | 96 |
| 8. BIBLIOGRAFIA..... | 99 |

1. INTRODUÇÃO

1.1- Águas minerais: passado e presente

As águas minerais, desde tempos remotos, têm vindo a ser utilizadas para diversos fins, entre os quais, medicinais. Portugal é um dos países da Europa mais ricos nestas ocorrências (Lepierre, 1930-31) e com longa tradição no uso de águas minerais para tratamento de patologias. As ruínas de balneários romanos existentes em Portugal são valiosos testemunhos históricos da importância que as águas minerais assumiram no passado e encontram-se nos mesmos sítios onde, ainda hoje, se encontram algumas estâncias termais importantes, nomeadamente Caldas de Chaves, Caldas do Gerês, Termas de S. Vicente, Termas de S. Pedro do Sul, Caldas das Taipas, Caldas de Vizela, etc. (Torres *et al.*, 1930; Acciaiuoli, 1952).

Da mesma forma, na Grécia e Roma antiga existiram bastantes balneários, embora, entre os Gregos, não se conheça a época em que se terá iniciado a aplicação das águas minerais para fins medicinais (Acciaiuoli, 1944). Contudo, nem só estes povos tiveram o culto das nascentes termais. Também os povos pré-celtas e celtas o tiveram (Narciso, 1930-31). A importância das águas minerais foi ao longo dos tempos reconhecida principalmente pelo seu uso medicinal, sendo, durante séculos, o único tipo de medicina existente. Além disso, houve épocas em que as águas termais eram vistas como “águas milagrosas”, estando associadas a figuras mitológicas (Lopes, 1892). Contudo, a essas mesmas águas foi-lhes atribuído um carácter “*profano e pecaminoso*”, tendo sido destruídos vários balneários, deixando ao abandono a prática termal (Lima, 2001).

O termalismo em Portugal vive actualmente uma fase de crescimento, evolução e inovação que visam, não só aperfeiçoar as condições da utilização clássica do termalismo, mas também atrair novos públicos. Para além disso, são já muitas as estâncias termais que começam a deparar-se com a necessidade de uma maior procura de água termal, dado que a proveniente das actuais nascentes e captações não é suficiente para fazer face ao crescimento do número de aquistas que utilizam as termas. A estas práticas está associado um desenvolvimento sócio-económico muito grande, sendo que, algumas das povoações actuais desenvolveram-se em torno desta actividade.

É por isso fundamental conhecer com o máximo rigor as necessidades e os recursos para garantir a exploração e a gestão sustentada dos mesmos (Marques *et al.*, 2007).

A exploração de águas minerais no termalismo reveste-se de uma considerável importância sócio-económica, porquanto as estâncias termais constituem pólos de animação económica local, graças aos fluxos turísticos que originam (Calado, 1995).

Porém, nem só de termalismo “vivem” as águas minerais, sendo outra das suas valências o engarrafamento. Por exemplo, a indústria do engarrafamento em Portugal apresentou em 2009 uma produção de 599 576 333 Litros, a que corresponde um valor de 211 539 000 Euros (DGEG, 2010).

De salientar que este carácter particular das águas minerais não é extensivo a todo o país, sendo que em Portugal continental a grande maioria das águas termominerais (com temperaturas de emergência entre os 20 °C e os 76 °C) encontram-se localizadas na região Norte e Centro do País (Lopes, 1982; Marques *et al.*, 2007).

1.2- Origem da água

É geralmente reconhecido que a maior parte da água na hidrosfera tem origem na desgasificação do manto da Terra, por via de erupções vulcânicas, no decurso dos quase 5 mil milhões de anos de existência da Terra. A “produção” de água por esse processo é estimado em cerca de 1 km³/ano. No entanto, sabe-se que a Terra está também exposta a colisões com material cósmico, nomeadamente cometas de gelo. Uma origem extraterrestre para pelo menos parte da água da Terra é, portanto, provável (Mook, 2000).

Uma vez na hidrosfera, é universalmente aceite que a água da terra movimenta-se ciclicamente (sendo a sua força motriz a energia solar e a gravidade), sendo os oceanos o seu principal reservatório. Assim, podemos afirmar que a mesma água, hoje subterrânea, amanhã será superficial e vice-versa. A evaporação, a precipitação, a infiltração, o escoamento e a descarga são, *grosso modo*, as componentes do ciclo hidrológico. No entanto, nem toda a água subterrânea está integrada no ciclo hidrológico recente (água meteórica), pois no interior da Terra existe uma água que nunca fez parte da componente superficial ou atmosférica do ciclo hidrológico. É a chamada água juvenil ou primitiva. Para além desta, podem considerar-se outras águas subterrâneas, nomeadamente água magmática, água meteórica, água metamórfica e água de formação (Lima, 2010). De seguida desenvolve-se uma breve descrição das diferentes águas:

- Água juvenil ou primitiva – resulta da degasificação do manto (Hoefs, 1997);
- Água magmática ou vulcânica – indica uma água que está em equilíbrio com um magma (Hoefs, 1997);
- Água meteórica – é aquela que deriva da precipitação e, portanto, integra um ciclo hidrológico recente;
- Água metamórfica – é definida como a água associada a rochas metamórficas durante o metamorfismo, ou seja, refere-se aos fluidos de desidratação dos minerais durante esse fenómeno (Hoefs, 1997);
- Água de formação ou água intersticial ou ainda água fóssil – corresponde à água que fica retida nos poros das rochas e que poderá não ser a água presente durante a sua formação (Lima, 2010).

Entre as águas subterrâneas há um tipo particular que, pela sua especificidade composicional, é integrado nos chamados recursos hidrominerais. Em Portugal este conceito está definido no artigo 3º do Decreto-Lei nº 90/90 de 16 de Março, bem como o conceito de água mineral natural.

Não há uma definição genérica de água mineral natural, embora as várias definições em uso assentem basicamente num de dois critérios: num critério estritamente geológico/hidrogeoquímico, ou num critério que poderemos chamar de utilitarista, porque enfatiza uma utilidade (Calado, 1995). No artigo 3º do Decreto-Lei nº 90/90 de 16 de Março, uma água mineral natural *"É uma água considerada bacteriologicamente própria, de circulação profunda, com particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou simplesmente efeitos favoráveis à saúde"*.

A grande maioria dos recursos hidrominerais mundiais tem a sua origem na precipitação atmosférica (Marques *et al.*, 2007). Por sua vez, Calado (1995) admite duas origens para algumas das águas minerais: meteórica e juvenil. Para este autor, esta última origem tem sido admitida em zonas de vulcanismo activo, salientando que a bibliografia aponta que a fracção juvenil não ultrapassa os 10%.

1.3- Circuito e mineralização

A região noroeste da Península Ibérica é particularmente rica em ocorrências hidrominerais, na sua maioria enquadráveis nas águas sulfúreas alcalinas. A abundância

de águas minerais nesta região está relacionada com o seu enquadramento geotectónico, onde abundam rochas graníticas de idade hercínica, recortadas por fracturas de grande extensão e profundidade, as quais proporcionam longos e profundos circuitos subterrâneos às águas meteóricas. Nesses trajectos, as águas adquirem características físico-químicas particulares em função da composição mineralógica das formações geológicas por onde circulam. Parcialmente descontextualizadas ao nível físico-químico emergem frequentemente com temperaturas superiores às do ambiente e às das restantes águas subterrâneas (Lima, 2010). De igual modo, excluindo fenómenos de mistura, a temperatura de emergência das águas é função da profundidade de circulação e da velocidade de ascensão destas.

O termalismo, como fim medicinal, desenvolveu-se devido a este carácter atípico destas águas subterrâneas. Se no passado era desconhecida a causa “milagrosa” das águas termais, hoje em dia é do conhecimento geral que as propriedades medicinais das águas termais estão associadas à sua mineralização. Contudo, ainda não está totalmente esclarecido de que forma interferem no bem-estar humano, pois já foram efectuadas várias tentativas de reproduzir em laboratório “águas termais”, mas sem se conseguir atingir o efeito desejado no tratamento de doenças. O conhecimento da composição química das águas minerais é já extremamente minucioso, mesmo a nível dos constituintes menores e traço. Nos tempos antigos, a indicação terapêutica das águas minerais era feita por mera observação empírica; hoje em dia estão em desenvolvimento vários trabalhos científicos sobre a adequação dos diferentes tipos hidrológicos a quadros patológicos específicos (Lima, 2001).

Na mineralização das águas termais intervêm diversos processos, de que se destaca interacção água-rocha. Este processo é condicionado por dois factores importantes: o tempo de residência da água no subsolo e o gradiente geotérmico (Calado, 1995).

Na classificação genética para as águas minerais, Ivanov (1979) admite que as mineralizações das águas minerais estão relacionadas com uma de três condições geológicas:

- Vulcanismo activo recente - onde ocorrem águas muito quentes mineralizadas por influência de gases vulcânicos e termometamórficos. Estas águas minerais caracterizam-se pela presença de gases, tais como $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, ou $\text{CO}_2 + \text{N}_2$;

- Processos magmáticos e termometamórficos profundos - no decurso destes é originado CO₂ que se insere na água subterrânea de origem e composição química inicial diferentes. A composição gasosa da água é representada, principalmente, por CO₂;
- Ausência de magmatismo e de processos termometamórficos - a mineralização da água resulta, principalmente, da dissolução dos minerais que formam a rocha e de reacções bioquímicas. Os gases predominantes são os da atmosfera, ou os correspondentes às reacções bioquímicas, tais como CH₄, H₂S, CO₂ e N₂.

O mesmo autor considera que há uma regularidade universal na distribuição dos diferentes tipos de água mineral, observando-se características semelhantes quando são semelhantes as condições geoquímicas e geo-estruturais. Assim, podemos ressaltar que a composição química de uma água subterrânea é a assinatura de um longo processo hidrogeoquímico.

1.4- Tipos hidrogeoquímicos

Segundo Calado (1995), Portugal contempla nove tipos hidrogeoquímicos bem definidos: Sulfúrea sódica; Gasocarbónica; Bicarbonatada sódica; Bicarbonatada cálcica e/ou magnésiana; Cloretada sódica; Cloretada sódica em ambiente metalífero; Sulfatada cálcica em ambiente evaporítico; Sulfatada cálcica em ambiente metalífero e Oxidrilada.

Segundo o mesmo autor, há ainda a considerar um outro grupo de águas (Sulfidricada) que não deve ser considerada um tipo hidroquímico, uma vez que corresponde apenas a uma "sobrecarga" de algumas águas cloretadas sódicas e sulfatadas cálcicas, de zonas sedimentares e metassedimentares que, apesar de terem em comum com as sulfúreas sódicas (das zonas graníticas) o cheiro a gás sulfídrico, distinguem-se destas por um conjunto de outras características físico-químicas.

De seguida apresenta-se uma pequena súmula das características dos nove tipos hidroquímicos, baseada na notícia explicativa da carta das nascentes minerais (Calado, 1995).

As águas “sulfúreas sódicas” ou “sulfúreas alcalinas” caracterizam-se, não apenas pelo conhecido cheiro a "ovos podres", mas por um conjunto de parâmetros físico-químicos que as distinguem de outras águas com cheiro idêntico, nomeadamente:

- pH francamente alcalino, na maioria dos casos entre 8 e 9,5;
- Mineralização total moderada, geralmente entre 200 e 500 mg/L;
- Presença de enxofre na solução no estado reduzido, maioritariamente sob a forma de HS^- , mas com SO_4^{2-} diminuto;
- Teores elevados de flúor, quase sempre entre 10 e 25 mg/L;
- Teores discretos de NH_4^+ (em geral entre 0,1 e 0,6 mg/L), mas sem acompanhamento dos iões nitrato e nitrito;
- Presença de alumínio, boro, bromo e tungsténio em concentrações anormais;
- Teores relativamente elevados de sílica, em geral entre 10 e 15% da mineralização total;
- O ião bicarbonato é, em geral, o dominante no grupo aniónico (>50% do total de meq/L do grupo). Em menos casos é o cloreto que domina e o fluoreto é o segundo, ou o terceiro, anião mais abundante;
- No grupo catiónico, predomina sempre o ião sódio, com mais de 75% dos meq/L do grupo;
- Grande parte tem temperaturas de emergência superior à da média anual do ar da região e muitas delas são quentes;
- O azoto é o gás dominante na solução.

Uma outra característica importante das águas sulfúreas é o carbono inorgânico total ser francamente superior ao da água subterrânea vulgar dos terrenos graníticos (Carvalho *et al.*, 1990). Na verdade, a composição química das águas sulfúreas alcalinas é peculiar, sem semelhança com as sulfidricadas das Orlas Meso-Cenozóicas e do Baixo Alentejo. Estudos recentes sugerem que a mineralização típica das águas sulfúreas tem origem em processos hidrogeoquímicos iniciados em zonas profundas da crosta terrestre, geradores de produtos, tais como, CO_2 , H_2S , NH_3 , NaCl , HCl , HF , B. A utilização de geotermómetros químicos aponta para temperaturas em profundidade por vezes superiores a 100 °C (Almeida e Calado, 1993).

Este tipo hidroquímico não está circunscrito ao território de Portugal continental, sendo conhecidas diversas ocorrências também em Espanha e noutros países.

As “gasocarbónicas” distinguem-se fundamentalmente por:

- Expressiva libertação de gás (CO_2) na nascente;
- pH ligeiramente ácido, entre 6 e 7;
- Teores de CO_2 livre superiores a 1 000 mg/L, salvo nas Caldas de Chaves, em que pouco excede 500 mg/L;
- Mineralizações totais elevadas, muito superiores a 1 g/L;
- Teores de flúor >1 mg/L (excepto Melgaço), mas sem ultrapassar 8 mg/L, assim como teores anómalos de boro (chegam a 0,77 mg/L) e bromo;
- São todas bicarbonatadas sódicas, com excepção da água de Melgaço, que é bicarbonatada cálcica;
- São todas frias, com excepção das Caldas de Chaves (75 °C).

Os últimos dois tipos de água têm analogamente o teor anómalo de flúor, que não resulta da dissolução de fluorite, como era presumível, mas antes terá uma génese profunda, relacionada com fenómenos de levantamento crustal (Calado e Almeida, 1993), fenómenos estes que afectam sobretudo o norte e centro do País.

Águas gasocarbónicas semelhantes às portuguesas podem ver-se em Espanha, na região galega (ex: Verin e Mondariz).

As águas classificadas como Bicarbonatada, Cloretada e Sulfatada são águas onde predomina (mais de 50% do total dos meq/L, no respectivo grupo aniónico) o ião bicarbonato, o ião cloreto e o ião sulfato, respectivamente. Quando nenhum dos aniões excede os 50% dos meq/L assinalam-se os dois mais abundantes (clorosulfatada, por exemplo). O mesmo significado tem a classificação de Sódica e de Cálcica.

Os dois tipos referidos a “ambiente metalífero” foram criados para realçar algumas nascentes que ocorrem em terrenos fortemente mineralizados do Maciço Ibérico, em geral sob a forma de sulfuretos metálicos. Estas águas têm perfis químicos muito diferentes das cloretadas e das sulfatadas das Orlas Meso-Cenozóicas, possuindo, por exemplo, concentrações elevadas de elementos metálicos, tais como cobre, chumbo e zinco, o que não acontece com as águas das orlas sedimentares.

As águas sulfatadas são extremamente ácidas.

É característica essencial do tipo “Oxidrilada” o pH em redor dos 11,5. Este caso só se verifica na água mineral de Cabeço de Vide (Alto Alentejo). Embora seja referida tradicionalmente como uma água sulfúrea (pois exala o cheiro característico a “ovos podres”), apresenta também outras características que a diferenciam das sulfúreas alcalinas. Os iões oxidrilo (OH^-) e cloreto (Cl^-) predominam no grupo aniónico. No grupo catiónico predomina o sódio, embora em proporção menos elevada do que nas sulfúreas alcalinas típicas. Também não tem elevados teores de flúor característicos das águas sulfúreas das regiões graníticas.

1.5- Pertinência do estudo e objectivos

A pertinência de um trabalho dedicado às águas minerais advém da sua especificidade hidrodinâmica, geoquímica e importância sócioeconómica. A tipologia hidroquímica proposta por Calado (1995) mostra-se insuficiente para abranger algumas águas minerais naturais de Portugal continental. Entre estas águas inclui-se a ocorrência hidromineral de Caldas do Gerês, subsistindo a discussão relativamente à sua inclusão nas águas sulfúreas e/ou nas águas bicarbonatadas sódicas. De facto, Calado (1995) inclui a água termal das Caldas de Gerês no grupo das sulfúreas alcalinas, apesar desta água não apresentar algumas características daquele grupo nomeadamente devido à ausência de formas reduzidas de enxofre. Imprecisão ainda maior está patente na publicação do IGM (2001), onde a água de Gerês é enquadrada, tanto no tipo bicarbonatada sódica, como no grupo das sulfúreas. Tal abordagem mostra a dificuldade de atribuir uma tipologia específica à ocorrência hidromineral de Caldas de Gerês. Neste contexto importa ainda salientar que a taxonomia proposta por Calado (1995) não se baseia apenas num único critério. Com efeito, de acordo com a caracterização efectuada por aquele autor, uma água mineral natural pode ser simultaneamente sulfúrea e bicarbonatada sódica. Aliás, muitas das ocorrências sulfúreas em Portugal continental são bicarbonatadas sódicas.

Para além da ocorrência hidromineral das Caldas de Gerês, inclui-se também neste estudo uma emergência hidromineral espanhola, pelas seguintes razões:

- A referida emergência ocorre no mesmo alinhamento tectónico (acidente Gerês-Lobios), que a ocorrência hidromineral de Gerês;

- A sua temperatura de emergência é significativamente mais elevada que a do Gerês (foi registado um máximo de 75 °C);
- As duas emergências (Gerês e Lobios) apresentam grande similitude em alguns parâmetros físico-químicos, nomeadamente a condutividade eléctrica o pH e o potencial redox;
- Não obstante as semelhanças referidas, as duas águas apresentam diferenças composicionais acentuadas, sobretudo ao nível da sílica;
- Os circuitos relacionados com cada uma das ocorrências poderão apresentar aspectos comuns, nomeadamente no que respeita às áreas de recarga.

Atendendo à exiguidade de trabalhos sobre as águas minerais naturais de Portugal continental, em geral, e sobre as Caldas do Gerês, em particular, justifica-se que este tema seja objecto de uma abordagem mais profunda, com recurso a técnicas que, aliás, foram já experimentadas com êxito em diversos trabalhos hidrogeológicos. Recorrendo a técnicas de hidrogeoquímica convencional e, essencialmente, de natureza isotópica, pretende-se no presente estudo obter elementos que contribuam para a modelação conceptual dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios, nomeadamente no que respeita à confirmação das áreas de recarga e à identificação dos processos envolvidos na mineralização dessas águas.

Para a concretização deste objectivo geral definem-se os seguintes objectivos específicos:

- Caracterizar o quimismo das águas das ocorrências hidrominerais, a nível de elementos maiores, menores e vestigiais;
- Caracterizar o quimismo das águas não minerais da região (subterrâneas e superficiais);
- Definir a assinatura isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) das águas das duas ocorrências hidrominerais;
- Caracterizar a composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) das águas subterrâneas de circulação pouco profunda e das águas superficiais;
- Identificar a origem das águas minerais e as origens das suas mineralizações;
- Estimar a temperatura de reservatório das águas minerais em estudo;
- Propor modelos conceptuais dos sistemas hidrominerais.

1.6- Trabalhos prévios

Não são muitos os trabalhos hidrogeológicos efectuados na região. No entanto, citam-se alguns que, directa ou indirectamente, deram contributos significativos para o conhecimento das ocorrências em estudo.

Oliveira e Lima (2010), num estudo sobre a composição isotópica da Península Ibérica, abordaram vários aspectos, de que se destacam:

- A definição de um gradiente isotópico latitudinal de $-0,55\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por grau, entre 41° e 44° de latitude norte. Este gradiente é semelhante ao valor europeu, embora os autores refiram que o pequeno número de amostras possa pôr em causa este valor;
- A caracterização do excesso de deutério na precipitação no noroeste da Península Ibérica, situando-se no intervalo entre $4,3\text{‰}$ e $19,3\text{‰}$, com um valor médio de $10,7\text{‰}$;
- A definição de uma recta meteórica regional, expressa pela equação de mínimos quadrados, $\delta^2\text{H} = 7,69 \delta^{18}\text{O} + 8,96$ ($R^2 = 0,87$);
- A determinação de um gradiente isotópico altimétrico médio de $-0,17\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de incremento na altitude. No entanto, os autores verificaram que este valor é o resultado de duas situações distintas: até 1 000 m de altitude o gradiente é mais acentuado que a média, levando a um efeito da altitude no empobrecimento de isótopo pesado de $0,29\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de altitude; nas altitudes superiores a 1 000 m, a composição isotópica da precipitação torna-se praticamente independente da altitude, definindo-se um gradiente de $-0,05\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de altitude.
- A definição um efeito continental, traduzido por uma diminuição de $0,1\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 10 km de distância à linha de costa.

Oliveira e Lima (2007), em estudo análogo ao anteriormente referido chegam a conclusões um pouco diferentes. Entre elas salientam-se:

- Uma diminuição de $0,6\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ por grau de latitude;

- A definição de uma recta meteórica regional com a equação de mínimos quadrados $\delta^2\text{H} = 8,09 \delta^{18}\text{O} + 11,3$ ($r^2 = 0,89$);
- O estabelecimento de gradiente isotópico altimétrico traduzido por uma diminuição de -0,2‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de incremento da altitude. Com base no mesmo gradiente os autores estimaram a altitude média das áreas de recarga das ocorrências hidrominerais do noroeste da Península Ibérica;
- A definição de um efeito continental expresso por uma diminuição de 0,1‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 10 km de afastamento à linha de costa.

Lima (2004), num estudo sobre o aquífero mineral do Gerês propôs um modelo conceptual, que a seguir se resume:

- A água termal de Gerês é de origem meteórica e infiltra-se em grandes altitudes do sector leste da Serra do Gerês, bem como ao longo da rede hidrográfica. Os afluentes do Rio Gerês instalados em fracturas favorecem a infiltração. Chegando a zonas profundas, as águas de infiltração estabelecem um processo de interação água-rocha que leva a um incremento significativo da sua mineralização. O fenómeno de mistura de águas com diferentes profundidades de circulação constitui a razão pela qual provavelmente a temperatura e a salinidade da água do Gerês mostram um efeito sazonal. Na ascensão, o fluido mais profundo mistura-se com outras águas mais superficiais, diminuindo parâmetros como a condutividade e a temperatura. Além do controlo da falha Gerês-Lobios, a ascensão da água quente também é favorecida pela alta permeabilidade transversal, causada pela presença de veios e filões de quartzo, e pela barreira hidrogeológica imposta pelos filões de rochas básicas transversais à falha principal.

Calado (2001), em trabalho sobre as águas sulfúreas alcalinas do Maciço Ibérico, debruça-se também sobre a ocorrência hidromineral do Gerês, mas a discussão dos dados apresentados é inconclusiva relativamente à origem e à circulação desta água. No entanto, o mesmo autor considera que os processos de mineralização estão associados a uma pluma mantélica, enquadrando a água de Gerês no tipo sulfúrea.

Lima (2001), num estudo sobre a hidrogeologia da região do Minho, incluiu um capítulo sobre águas minerais, onde se refere às águas de Gerês e Lobios, tendo deduzido as seguintes ilações:

- Altitude média de recarga para as emergências de Gerês e Lobios na ordem dos 1 300 m.
- Temperatura de reservatório dos aquíferos minerais situa-se entre os 100 °C e 150 °C.
- Gradiente geotérmico de aproximadamente 4 °C/100 m de profundidade.
- Possibilidade das águas minerais serem mistura entre águas infiltradas na bacia hidrográfica dos rios Gerês e Homem. O autor sugere ainda uma percentagem de fluido parental de 28% para Lobios e 17% para Gerês.
- Proximidade genética entre as águas de Gerês e Lobios e as águas gasocarbónicas do noroeste de Portugal (Messegães, Bemposta e Melgaço).

Calado (1993), num trabalho sobre as águas sulfúreas e gasocarbónicas da Península Ibérica apresenta no mapa da província hidrogeoquímica o enquadramento das águas minerais de Gerês e Lobios no grupo das sulfúreas.

Almeida e Almeida (1988) classificam as águas de Gerês como fracamente mineralizadas, fazendo alusão à presença de enxofre no estado oxidado, sob a forma de tiosulfato. No entanto, os mesmos autores denominam-na sulfúrea sódica.

Medeiros *et al.* (1975), na notícia explicativa da folha 5-B da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, enquadra a água mineral do Gerês no grupo das bicarbonatadas-sódicas, associando-a à falha Gerês-Lobios.

Lepierre (1930-31), classificando as águas minerais portuguesas, inclui as águas de Gerês na classe das fracamente mineralizadas, atribuindo-lhes a característica especial de ser fluoretada. De salientar que este autor não inclui esta água mineral no grupo das sulfúreas.

1.7- Estruturação da tese

Neste ponto, pretende-se, por um lado, justificar os motivos que levaram à opção pela organização e escolha de capítulos a que se procedeu e, por outro, explicar sumariamente os aspectos tratados em cada um destes capítulos.

Os critérios que presidiram à estruturação dos capítulos deste trabalho fundamentaram-se no princípio de aproximação gradual ao objecto de estudo e, por isso, de focagem às finalidades e objectivos propostos. Assim, inicia-se com o capítulo 2 – Enquadramento – fazendo uma caracterização geral da região em estudo, focando os aspectos geológicos, climáticos, tectónicos, geomorfológicos e hidrogeológicos.

O capítulo 3 – Metodologia – descreve os procedimentos do trabalho prático (de campo), referindo as análises físico-químicas e isotópicas realizadas e os respectivos laboratórios analíticos.

O capítulo 4 – Caracterização Hidrogeoquímica – apresenta as interpretações sobre a parte química das águas, recorrendo a técnicas de hidroquímica convencional.

No capítulo 5 – Caracterização Isotópica – descrevem-se os fundamentos teóricos das técnicas isotópicas e a sua aplicação à hidrogeologia, efectuando-se também a discussão e interpretação dos dados isotópicos.

O capítulo 6 – Modelo Conceptual – constitui, de forma sintética, o corolário das interpretações e ilações efectuadas nos capítulos anteriores, daí resultando uma proposta do funcionamento hidrogeológico dos sistemas hidrotermais de Gerês e Lobios.

Finalmente, no capítulo 7 – Conclusões e Recomendações – faz-se referência às principais conclusões a que se chegou com este trabalho, apresentando-se também sugestões de actividades que visem dar continuidade ao estudo sobre o tema desenvolvido nesta dissertação.

2. ENQUADRAMENTO

2.1- Localização

A área de estudo localiza-se no noroeste da Península Ibérica, abrangendo territórios de Portugal e Espanha. Especificamente, a área faz parte da zona fronteiriça entre o NW de Portugal e a província espanhola da Galiza (Figura 1). Está totalmente inserida no Parque Nacional da Peneda-Gerês, na parte portuguesa, e no Parque Natural Baixa Limia-Serra do Xurés, na parte espanhola.

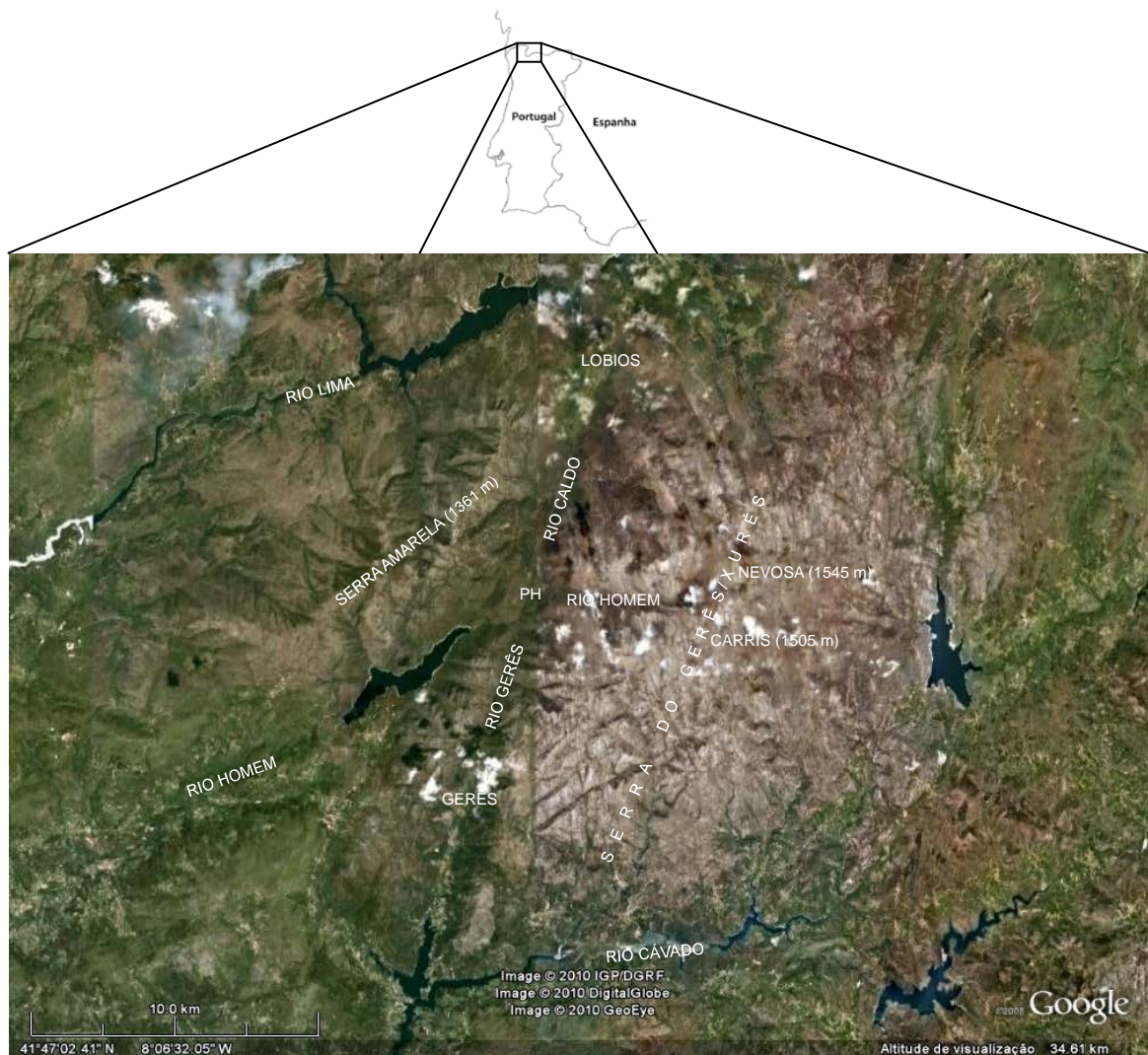


Figura 1 – Localização geográfica da área de estudo (imagem adaptada de Google Earth).

Na Figura 1 está representada a rede hidrográfica e os aspectos orográficos da área em estudo, salientando-se que as altitudes mais elevadas (Nevosa e Carris) encontram-se no sector Este da Falha Gerês-Lobios.

2.2- Geologia

Do ponto de vista geológico, a área deste estudo localiza-se na unidade hercínica da Península Ibérica denominada Zona Centro Ibérica (ZCI) (Julivert *et al.* 1972, 1977). Vera *et al.* (2004), em trabalho mais recente, propuseram um modelo para a divisão do Maciço Ibérico, no qual o local estudado se enquadra na Zona Galiza - Trás-os-Montes (ZGTM) (Figura 2).

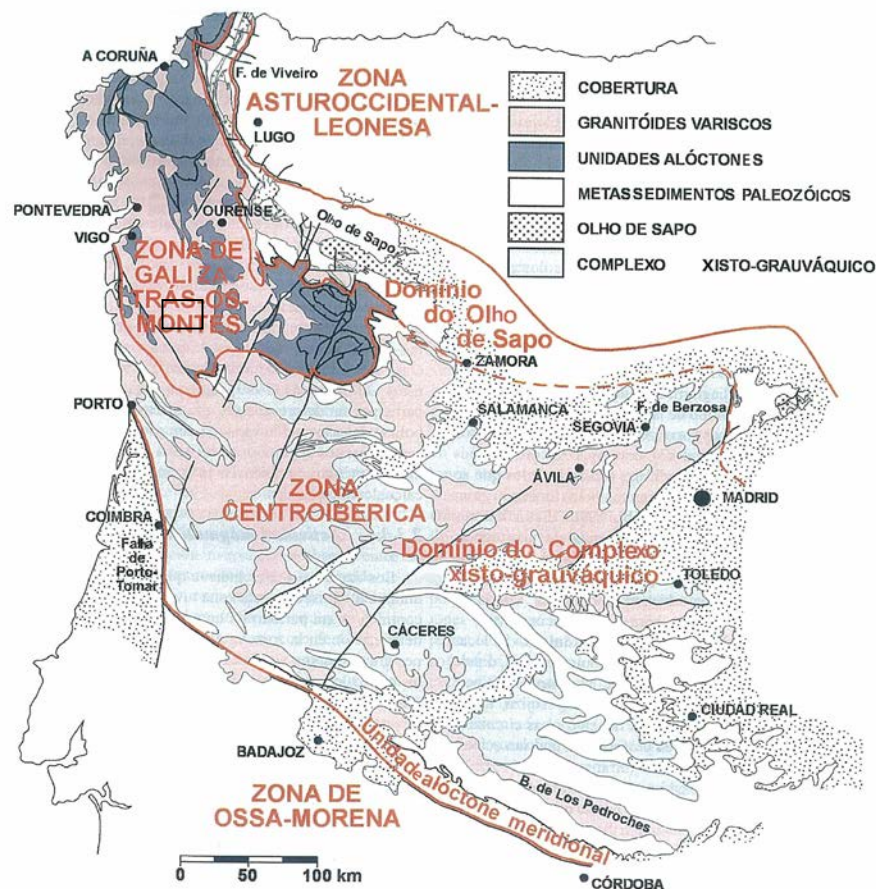


Figura 2 – Zonamento do Maciço Ibérico segundo Vera *et al.* (2004), com especial destaque para a Zona Centro Ibérica e Zona Galiza - Trás-os-Montes. Área de estudo delimitada pelo rectângulo.

Uma característica importante da Zona Centro Ibérica e da Zona Galiza – Trás-os-Montes é a abundância de intrusões graníticas que seguem orientações bem definidas. No sector NW da Península Ibérica é evidente o predomínio de granitóides que se dispõem segundo uma orientação em torno da direcção NW-SE.

A base geológica da área em estudo é constituída por várias fácies graníticas, que fazem parte do chamado Maciço Granítico Peneda-Gerês. Os granitos associados a esta região não apresentam sinais de qualquer deformação varisca, inserindo-se, por isso, no grupo dos granitóides pós-tectónicos relativamente a F3, associado ao rejogo de fracturas em regime frágil (Mendes, 2001). Fazem parte deste maciço os granitos de Gerês, Paufito, Carris, Calvos, Covas e Illa (Figura 3).

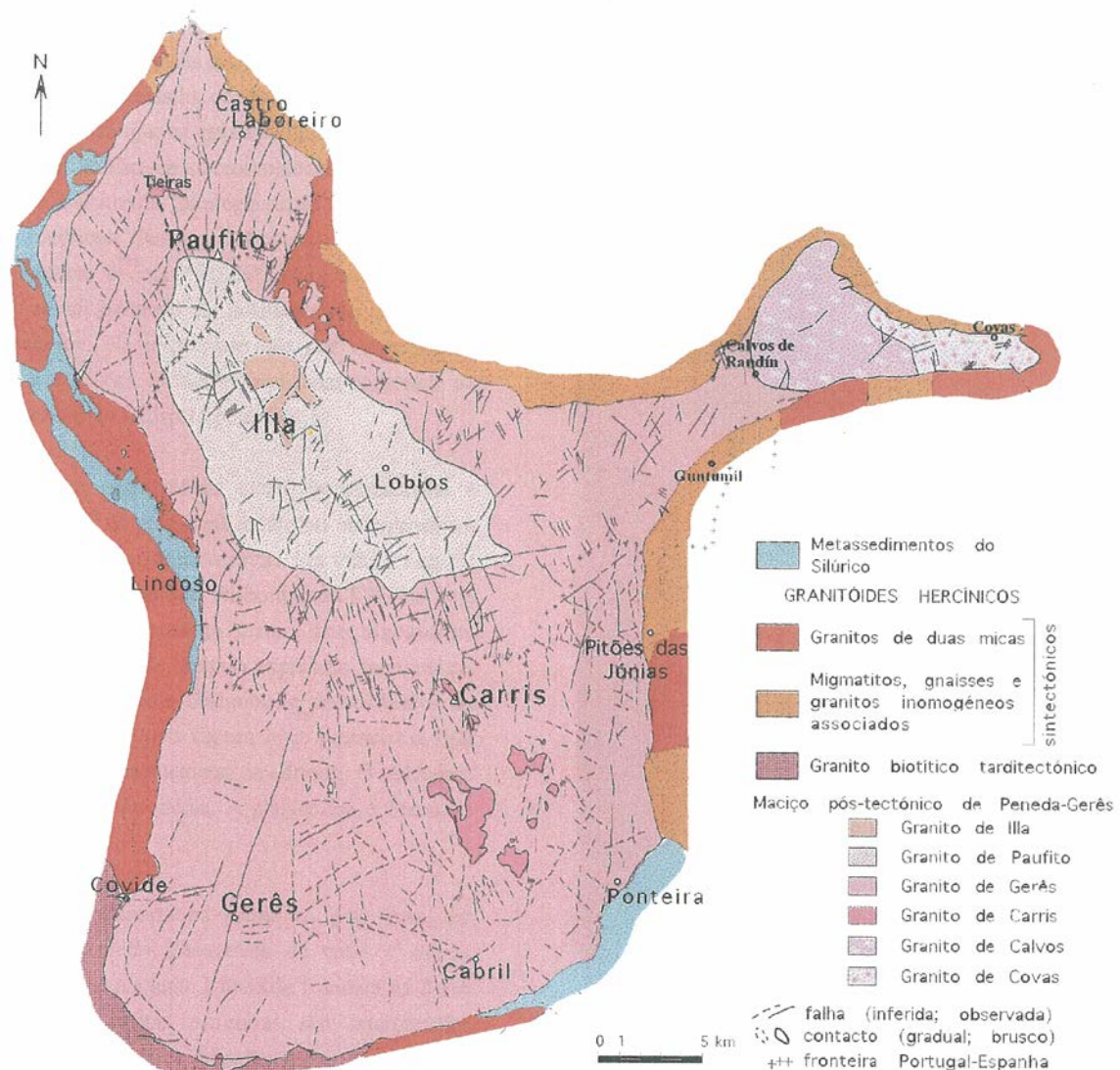


Figura 3 – Geologia do Maciço de Peneda-Gerês (adaptado de Mendes, 2001).

No desenvolvimento deste estudo, torna-se essencial estudar três das fácies graníticas anteriormente apresentadas, nomeadamente os granitos de Paufito, Gerês e Carris, por estarem provavelmente associados ao circuito das águas minerais de Gerês e

Lobios. Estas fácies graníticas foram estudadas por Mendes (2001), pelo que a sua caracterização está essencialmente suportada neste estudo.

Os granitos de Carris, Gerês e Paufito são, genericamente, leucogranitos de carácter peraluminoso e constituem maciços circunscritos que apresentam frequentemente um zonamento composicional concêntrico. Estes apresentam como minerais primários mais abundantes quartzo, plagioclase, feldspato potássico e biotite. Os minerais secundários são constituídos por clorite, sericite, moscovite, fluorite, ilmenite, esfena, minerais da série clinozoisite-epídoto, minerais de argila, rútilo e minerais opacos.

O granito de Gerês é um granito biotítico que apresenta, em geral, uma textura porfiróide de grão grosseiro a médio, existindo uma sub fácies que apresenta uma textura inequigranular grosseira a muito grosseira, chamada de sub fácies de Covide. Como minerais acessórios primários presentes nesta fácies granítica referem-se: alanite, apatite, zircão, ilmenite, monazite, xenotina, uraninite, torite, esfena e clinoanfíbola.

O granito de Paufito é um granito biotítico, porfiróide a inequigranular de grão médio, muito semelhante ao do Gerês e, por isso, às vezes indistinguível nos contactos, já que o granito do Gerês engloba o de Paufito (Figura 3). Como minerais acessórios primários presentes nesta fácies granítica referem-se: apatite, zircão, ilmenite, magnetite, monazite, xenotina, uraninite e torite.

O granito de Carris é um granito biotítico, porfiróide ou inequigranular de grão fino. Apresenta como minerais acessórios primários a apatite, zircão, ilmenite, magnetite e monazite.

Comparando as três fácies graníticas, note-se que uma das principais diferenças a nível paragenético refere-se aos minerais acessórios primários.

No Quadro 1 apresenta-se a composição modal dos principais minerais das fácies graníticas referidas.

Quadro 1 – Composição modal (%) dos principais minerais dos granitos de Gerês, Paufito e Carris (extraído de Mendes, 2001).

| | Gerês | Paufito | Carris |
|--------------------|--------------|----------------|---------------|
| Quartzo | 32.3-37.8 | 29.0-35.6 | 31.2-31.5 |
| Plagioclase | 32.2-35.7 | 32.4-37.1 | 34.7-36.6 |
| Feldspato K | 23.2-27.7 | 22.6-26.3 | 22.0-27.5 |
| Biotite | 3.1-5.9 | 4.6-7.9 | 4.8-5.8 |
| Moscovite | 0.3-1.4 | 0.5-5.0 | 0.7-3.8 |

Da análise do Quadro 1 pode-se constatar uma elevada semelhança entre as três fácies graníticas. Não obstante, o granito de Gerês é o que apresenta maior percentagem de quartzo, sendo também o que possui menor percentagem de biotite e moscovite.

A composição química dos granitos de Gerês, Paufito e Carris está apresentada no Quadro 2.

Quadro 2 – Composição química média (%) dos granitos em elementos maiores e menores (dados obtidos em Mendes, 2001).

| | Gerês (n=18) | Paufito (n=11) | Carris (n=6) |
|------------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| SiO₂ | 74.68 | 72.62 | 73.19 |
| Al₂O₃ | 12.80 | 13.98 | 13.85 |
| Fe₂O₃ | 2.10 | 2.12 | 1.88 |
| MnO | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| MgO | 0.26 | 0.42 | 0.32 |
| CaO | 0.97 | 1.36 | 1.18 |
| Na₂O | 3.49 | 3.45 | 3.53 |
| K₂O | 4.56 | 4.62 | 4.57 |
| TiO₂ | 0.18 | 0.22 | 0.18 |
| P₂O₅ | 0.06 | 0.09 | 0.05 |
| P.F. | 0.67 | 0.83 | 0.99 |
| TOTAL | 99.81 | 99.75 | 99.78 |

Como se observa, não existem diferenças significativas entre as fácies graníticas, embora o granito de Gerês seja o mais silicioso. Em contrapartida, apresenta-se empobrecido na maioria dos restantes elementos em relação aos granitos de Paufito e Carris.

No que respeita aos elementos vestigiais, o Quadro 3 sintetiza a composição média dos granitos referidos.

Quadro 3 – Composição química média (ppm) dos granitos de Gerês, Paufito e Carris em elementos vestigiais (adaptado de Mendes, 2001).

| | Gerês (n=18) | Paufito (n=11) | Carris (n=6) |
|-----------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| Ba | 171 | 495 | 557 |
| Rb | 290 | 242 | 291 |
| Sr | 42 | 111 | 93 |
| Nb | 14 | 16 | 16 |
| Zr | 149 | 141 | 142 |
| Y | 55.72 | 35.70 | 41.93 |
| Be | 5.5 | 3.7 | 7.0 |
| Zn | 54 | 41 | 43 |
| Cu | 8 | 8 | 5 |
| Ga | 17 | 15 | 17 |
| Th | 28 | 21 | 23 |
| Cr | 110 | 134 | 35 |
| Ni | 19 | 22 | 7 |
| V | 11 | 18 | 14 |
| La | 30.14 | 37.20 | 41.60 |
| Ce | 62.82 | 70.31 | 76.51 |
| Nd | 31.96 | 30.04 | 34.04 |
| Sm | 8.78 | 7.21 | 7.81 |
| Eu | 0.65 | 0.86 | 0.77 |
| Gd | 8.05 | 6.20 | 7.02 |
| Dy | 8.55 | 5.66 | 6.71 |
| Er | 4.59 | 2.84 | 3.48 |
| Yb | 5.49 | 3.28 | 3.98 |
| Lu | 0.92 | 0.56 | 0.64 |

As principais diferenças registam-se ao nível do Ba e do Sr, mostrando-se a fácies do Gerês empobrecida nestes elementos em relação às fácies de Paufito e Carris, que são muito semelhantes entre si. O Cr e o Ni estão concentrados nos granitos de Gerês e Paufito, mostrando-se neste caso a fácies de Carris empobrecida nestes elementos.

Mendes (1994, 2001) sugere que os granitos de Carris e de Paufito estão relacionados geneticamente, constituindo uma provável intrusão magmática independente do magma granítico que deu origem ao granito de Gerês e que evoluiu por diferenciação. Segundo o mesmo autor, todos os granitos são do tipo I, fortemente fraccionados. Além de assinaturas subalcalinas ferropotássicas, os granitos de Gerês, Carris e Paufito terão sido formados em tempos semelhantes, já que os dados geocronológicos Rb-Sr e U-Pb apontam uma idade de implantação entre os 290 Ma e os 296 Ma.

A cortar estes granitos encontra-se um extenso cortejo filoniano (filões aplíticos, quartzosos e bolsadas aplito-pegmatíticas), tendo existido algumas explorações, nomeadamente no granito de Gerês e Carris. Associado ao maciço granítico pós-tectónico da Peneda-Gerês ocorrem várias zonas mineralizadas: Borralha (W-Cu-Mo-Bi), Carris (W-Sn-Cu-Mo-Bi), Las Sombras (W-Sn-Cu-Mo-Bi), Borrageiro (W-Sn-Mo-Cu-Bi) e Bouzadrago (Mo-W) (Noronha, 1984).

2.3- Quadro estrutural

As emergências de águas minerais em meios graníticos estão dependentes do quadro estrutural da região, pois os acidentes tectónicos tornam-se locais favoráveis à ascensão destas águas (Lima, 2001).

A nível regional, os sistemas principais de fracturas frágeis têm direcção NE-SW a NNE-SSW e movimento horizontal senestre. Este movimento desenvolve um sistema conjugado NW-SE que retoma estruturas anteriores, como desligamentos frágeis de movimento dextro (Mendes, 2001). Como exemplo de fractura senestre com direcção NNE-SSW (N17E) temos a Falha Gerês-Lobios que constitui o acidente mais marcante da região estendendo-se com várias dezenas de quilómetros. (Falha Gerês-Lobios). De um e outro lado desta fractura, desenvolvem-se sistemas de fracturas de alguma complexidade, cujas orientações estão tratadas estatisticamente na Figura 4.

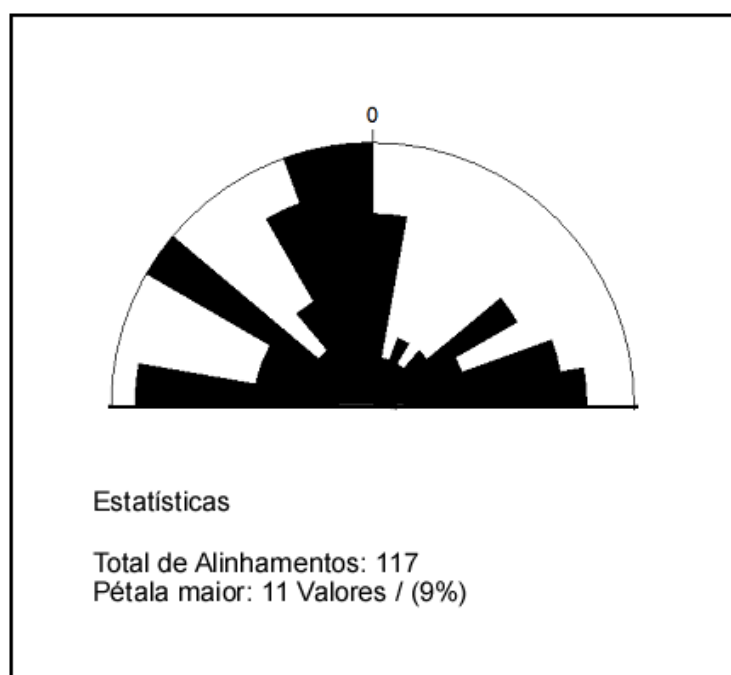


Figura 4 – Frequências direccionais dos alinhamentos identificados da região.

Como se pode observar na Figura 4, as direcções mais representativas no diagrama são: E-O, NNW-SSE e ainda NW-SE. Parte destas fracturas estão envolvidas no circuito hidromineral.

2.4- Geomorfologia

A área de estudo faz parte da serra do Gerês/Xurés e da Serra Amarela (Figura 5). Uma das principais características geomorfológicas desta região é o facto de ser constituída por altas superfícies de aplanamento, muito degradadas e recortadas por vales profundos, que criam desníveis, por vezes superiores a 400 m (Ferreira *et al.*, 1999). Estes vales assumem várias orientações, relacionadas com a fracturação hercínica e reactivados na orogenia Alpina.

Orograficamente, a Serra de Gerês/Xurés tem como ponto mais alto a Nevosa (1 545 m), ponto que constitui a segunda maior elevação de Portugal continental. A segunda maior altitude da área situa-se nos Carris, onde se atingem os 1 505 m. Estas altitudes vão decrescendo à medida que nos deslocamos para oeste até ao vale de fractura, onde estão instalados o Rio Gerês e o Rio Caldo. A oeste desta falha, encontra-se a Serra Amarela, com uma altitude máxima de 1 361 m.

De um modo geral, a área está limitada pelo Rio Cávado, no sector sul, e pelo Rio Lima a norte, ambos com direcções médias ENE-WSW (Figura 5). Entre estes dois grandes rios surge o Rio Homem, com origem nos pontos culminantes da serra do Gerês. Drena para oeste, e passa a sul da Portela do Homem (PH), continuando o seu percurso para oeste.

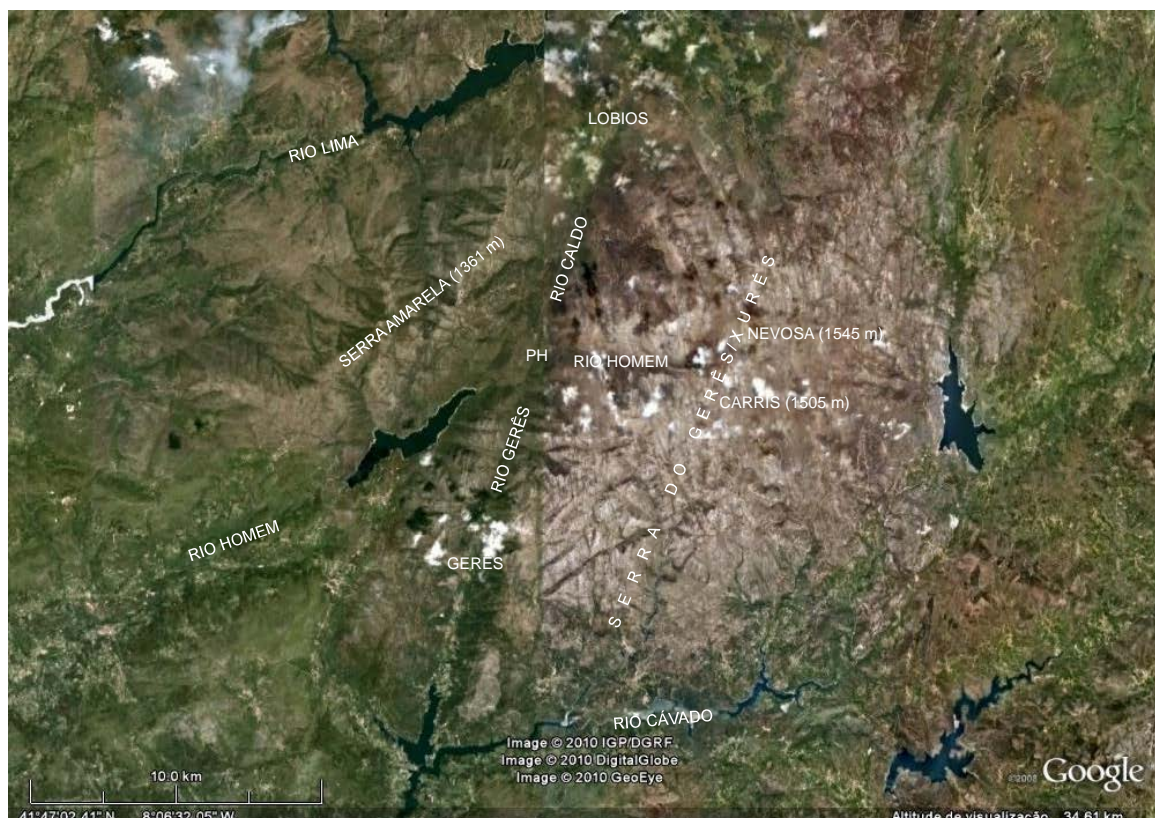


Figura 5 – Geomorfologia da região de Gerês-Lobios (PH-Portela do Homem). Imagem adaptada de Google Earth.

A organização geomorfológica desta região reflecte os efeitos das acções tectónicas, materializadas essencialmente na organização da rede hidrográfica, pois muitos cursos de água aproveitam as fracturas para se instalarem. Por exemplo, na falha Gerês-Lobios instalaram-se o Rio Gerês (parte portuguesa) e o Rio Caldo (parte espanhola).

2.5- Clima

A relativa proximidade do mar e a orografia acentuada da região são as principais condicionantes da sua dinâmica climática. As condições geológicas, a tectónica e a alta pluviosidade tornam a área muito rica em recursos hidrominerais. A precipitação anual média ultrapassa os 3 000 mm nos pontos culminantes da Serra de Gerês/Xurés (Lima, 2001), sendo um dos locais mais pluviosos de Portugal Continental e da Península Ibérica.

2.6- Província Hidrogeoquímica

São reconhecidas em Portugal continental duas grandes províncias hidrominerais. Uma é constituída por águas cuja composição química é afectada apenas pela interacção água-rocha, estando limitada à Bacia Terciária dos rios Tejo e Sado, Orlas Meso-Cenozóicas e a parte sul do Maciço Ibérico. A outra engloba um grande número de nascentes de água cuja mineralização estará controlada por fluidos gerados em profundidade, em processos metamórficos e/ou magmáticos. Esta é limitada, *grossomodo*, à Zona Centro Ibérica e à Zona Galiza – Trás-os-Montes (Calado, 1993). Esta província hidrogeoquímica contempla águas do tipo sulfúreas alcalinas e gasocarbónicas (Figura 6). As águas minerais de Gerês e Lobios estão enquadradas nesta última província.

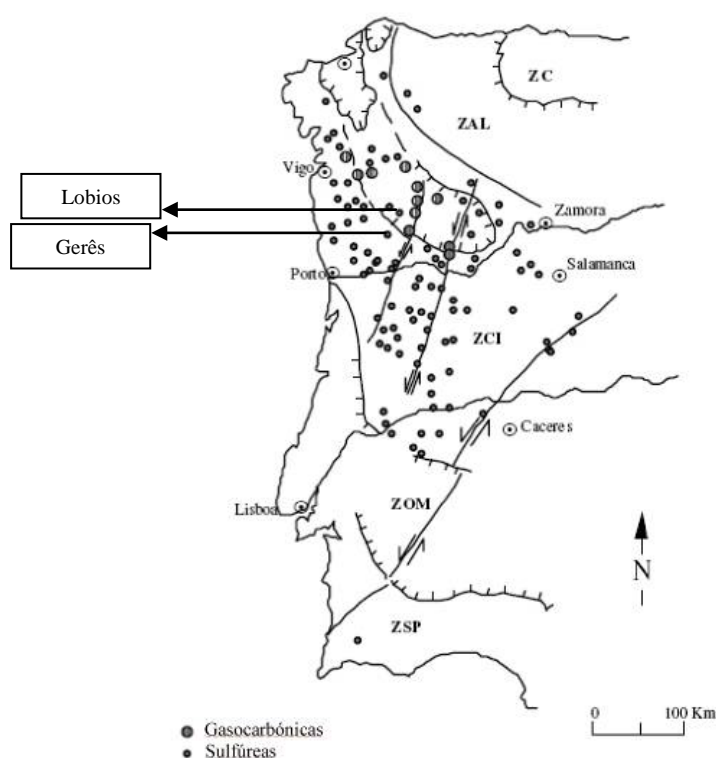


Figura 6 – Província hidrogeoquímica do oeste peninsular (adaptado de Calado, 1993).

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada neste trabalho foi adequada à tentativa de esclarecimento do modelo conceptual das águas minerais de Gerês e Lobios, aplicando técnicas de hidrogeologia convencional e isotópica. Assim sendo, com vista ao desenvolvimento deste estudo definiu-se uma rede de amostragem que contemplasse toda a área envolvente às águas minerais, nomeadamente os pontos culminantes da Serra de Gerês/Xurés, e os principais acidentes tectónicos da área de estudo.

A rede de amostragem é constituída por 30 pontos de água, com a distribuição representada na Figura 7. Esta foi arquitectada de forma a incluir as águas minerais antes referidas, as águas subterrâneas não minerais e as águas superficiais, de modo a permitir uma caracterização isotópica da área de estudo, na tentativa de conceptualizar o funcionamento hidrogeológico do sistema hidrotermal. No Quadro 4 apresenta-se uma caracterização dos pontos de amostragem anteriormente referidos.

No conjunto dos 30 pontos de água, dez correspondem a águas subterrâneas não minerais, dois referem-se às águas termais (Gerês e Lobios) e dezoito a águas superficiais.

As águas não minerais foram colhidas num período de três dias. Nessa recolha fizeram-se colheitas para análises físico-químicas e isotópicas. Na recolha para análises isotópicas teve-se o cuidado de fechar imediatamente o frasco após a colheita, para evitar qualquer tipo de evaporação e consequente fraccionamento isotópico. Nas recolhas de água para análises físico-químicas teve-se o máximo de cuidado de não contaminar as amostras, lavando os frascos três vezes com a própria água de colheita. No momento das colheitas, mediram-se alguns parâmetros globais das águas, nomeadamente o Eh, o pH, a temperatura e a condutividade.

No que se refere às águas termais, foram feitas cinco colheitas espaçadas temporalmente, no intuito de perceber a evolução temporal das mesmas. Em todas as colheitas foram medidas a condutividade e a temperatura. O potencial redox foi apenas medido na primeira amostragem.

Todas as amostras recolhidas foram submetidas a análises isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$), realizadas pelo Laboratório de Geoquímica Isotópica do Departamento de Geociências da Universidade de Arizona (USA). Os resultados são apresentados na notação vulgar

nas unidades de referência internacional (‰) referentes ao padrão VSMOW. A precisão analítica é de 0,08‰ para o oxigênio e 0,9‰ para o hidrogênio.

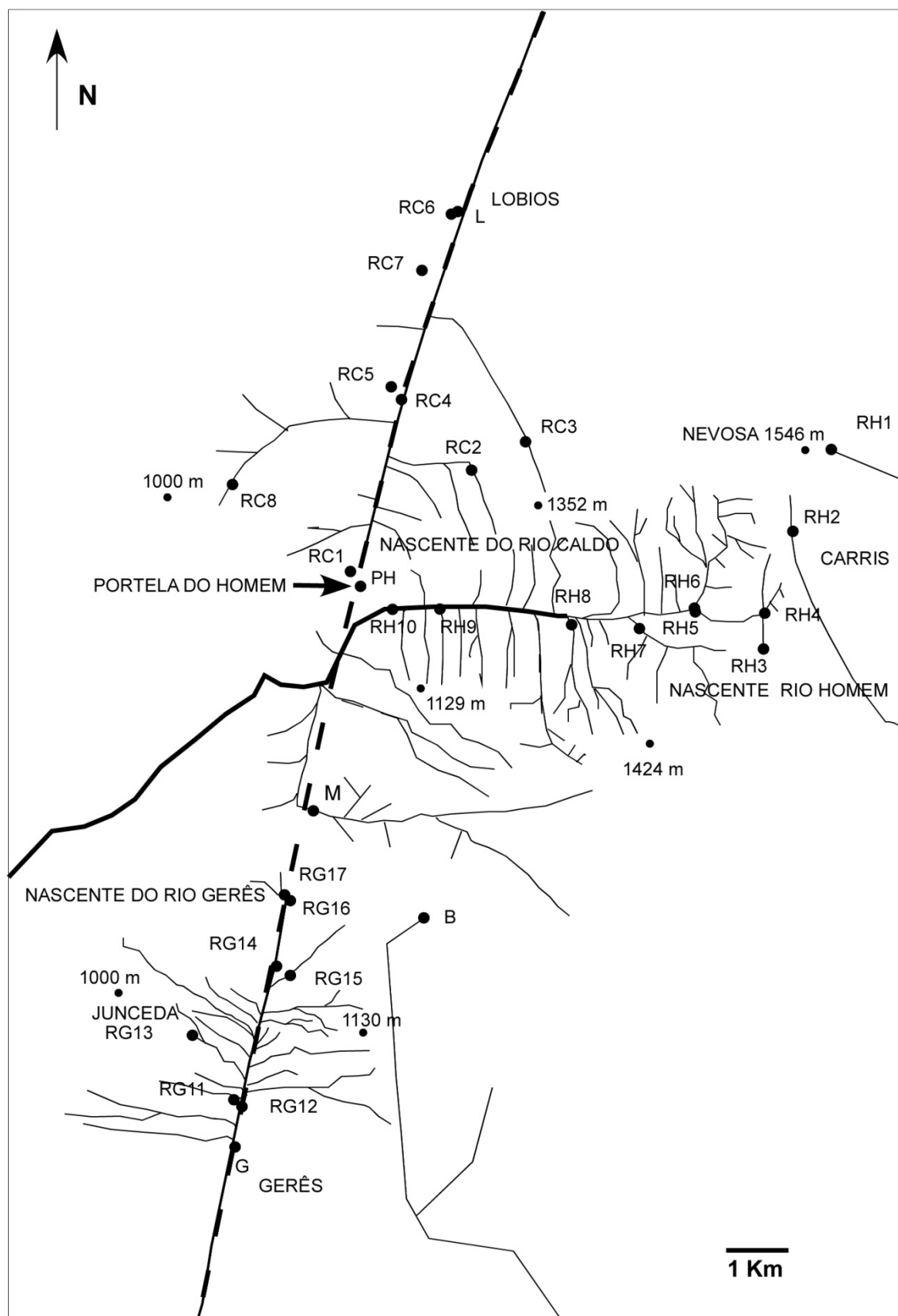


Figura 7 – Rede de amostragem.

Quadro 4 – Caracterização das estações de amostragem.

| Amostra | Caracterização |
|----------------|--|
| L1 | Água Termal Lobios |
| L2 | Água Termal Lobios |
| L3 | Água Termal Lobios |
| L4 | Água Termal Lobios |
| L5 | Água Termal Lobios |
| G1 | Água Termal Gerês |
| G2 | Água Termal Gerês |
| G3 | Água Termal Gerês |
| G4 | Água Termal Gerês |
| G5 | Água Termal Gerês |
| RCA1 | Nascente do Rio Caldo em Espanha (Subterrânea) |
| RCA2 | Ribeiro afluente do Rio Caldo (nasce aproximadamente a 1 300 m), sector Este da falha Gerês-Lobios (Espanha) |
| RCA3 | Ribeiro Afluente do Rio Caldo (nasce aproximadamente a 1 300 m), sector Este da falha Gerês-Lobios (Espanha) |
| RCA4 | Aproximadamente a meio entre a nascente do Rio Caldo e as Termas (superficial) |
| RCA5 | Água subterrânea. Sector Oeste da falha Gerês-Lobios. |
| RCA6 | Colheita no Rio Caldo ao lado do Hotel Termal. |
| RCA7 | Água subterrânea. Sector Oeste da falha Gerês-Lobios. |
| RCA8 | Água superficial colhida no sector Oeste da Falha Gerês-Lobios (St. Eufémia), por volta dos 900 m. |
| RH1 | Água subterrânea, ponto mais elevado da região (Nevosa). |
| RH2 | Água superficial, Carris. |
| RH3 | Nascente do Rio Homem |
| RH4 | Água superficial, Rio Homem |
| RH5 | Água superficial, Rio Homem |
| RH6 | Água superficial, afluente do Rio Homem |
| RH7 | Água superficial, Rio Homem |
| RH8 | Água subterrânea, margem sul do Rio Homem |
| RH9 | Água subterrânea, margem sul do Rio Homem |
| RH10 | Água superficial, Rio Homem próximo da Portela do Homem |
| RG11 | Água Subterrânea próxima da estância termal de Gerês |
| RG12 | Água superficial, Rio Gerês perto das termas |
| RG13 | Água subterrânea (Junceda). |
| RG14 | Água superficial, Rio Gerês (a meio entre a nascente e as termas). |
| RG15 | Água superficial, afluente do Rio Gerês. |
| RG16 | Água subterrânea (Fonte do Murjal). |
| RG17 | Água superficial, próximo da nascente do Rio Gerês. |
| M1 | Água superficial, Rio Maceira, afluente do Rio Homem. |
| PH | Água subterrânea, Portela do Homem. |
| B | Água superficial (Borrageiro), afluente do Rio Cávado. |

As análises aniónicas das águas não minerais (superficiais e subterrâneas) foram realizadas no Laboratório de Águas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. Os restantes parâmetros físico-químicos destas águas foram realizadas no Activation Laboratories, Ltd (Canadá).

As análises físico-químicas das águas minerais foram efectuadas no Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. (S. Mamede de Infesta-Porto).

4. CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

4.1- Verificação da qualidade dos dados analíticos

A primeira fase da análise dos dados deve compreender a verificação da qualidade destes. Assim, de acordo com Oppenheimer e Eaton (1986), a verificação da qualidade dos dados analíticos deve ter em conta relações existentes entre alguns parâmetros, nomeadamente:

- O erro de balanço de cargas (EBC) (2-5%);
- O total de sólidos dissolvidos medido (TSDm) deve ser igual ao total de sólidos dissolvidos calculado (TSDc);
- A condutividade eléctrica medida (Cem) deve ser, aproximadamente, 100 vezes o valor da soma dos cations ou anions (em meq/L);
- O TSDm deve apresentar uma relação (mais ou menos constante) com a Cem;
- O TSDc deve apresentar uma relação certa com a Cem;
- A Cem deve ser igual à condutividade eléctrica calculada, admitindo-se erros de 10%.

Contudo, devido à inexistência de alguns parâmetros e à própria finalidade do trabalho, iremos efectuar a verificação ao nível do primeiro e do terceiro critérios. Os resultados das amostras analisadas estão compilados em Anexo.

4.1.1- Erro de balanço de cargas

Para águas com mineralização até 40 meq/L, os requisitos inerentes a uma boa qualidade de dados implicam que o erro de balanço de cargas (EBC) não deve exceder os 2%, podendo atingir 5% para casos com mineralização superior (Oppenheimer e Eaton, 1986). O cálculo do EBC é feito mediante a expressão:

$$EBC (\%) = \frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} \times 100$$

Da aplicação da expressão anterior, o valor do EBC para a água mineral de Gerês é de 0,67%. Para a água mineral de Lobios, o EBC é de 0,29%. Como vemos, os valores

obtidos são extremamente baixos, mostrando a boa qualidade destes resultados analíticos.

Aplicando agora a mesma expressão aos resultados analíticos das amostras de águas não minerais obtêm-se os valores de EBC expressos no Quadro 5.

Quadro 5 – EBC para as diferentes amostras.

| Amostra | EBC (%) |
|----------------|----------------|
| RC5 | -3,5 |
| RC6 | -18,0 |
| RC7 | -10,0 |
| RC8 | -20,5 |
| RH3 | -25,6 |
| RH5 | -25,8 |
| RH10 | -26,3 |
| RG11 | -12,6 |
| RG12 | -23,5 |

Da análise do Quadro 5 verifica-se que os valores de EBC são invariavelmente negativos, sugerindo excesso de cargas negativas, ou deficit de cargas positivas. Considerando que o cálcio não foi quantificado em algumas amostras, por estar abaixo do limite de deteção, poderá admitir-se que o erro nessas amostras está relacionado com um deficit de cargas positivas. Não obstante os valores elevados de EBC, consideram-se os resultados analíticos aceitáveis, dada a muito baixa mineralização das amostras analisadas.

4.1.2- Relação entre a condutividade eléctrica medida (Cem) e a concentração iónica

Na relação da Cem com a soma dos catiões ou aniões são aceites erros de cerca de 10%. Existindo um deficit de catiões, a verificação deste critério deve ser feita com base na composição aniónica. Os resultados deste cálculo estão expressos no Quadro 6.

Quadro 6 – Comparação entre os valores de condutividade eléctrica medidos e calculados a partir da concentração de aniões.

| Amostra | Condutividade (µS/cm) | Concentração de aniões (meq/L) * 100 | Concentração /Condutividade (0,9-1,1) |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| RC5 | 28,5 | 27,1 | 0,95 |
| RC6 | 32,9 | 27,2 | 0,83 |
| RC7 | 34,4 | 32,2 | 0,94 |
| RC8 | 18,1 | 15,1 | 0,83 |
| RG11 | 37,8 | 33,9 | 0,90 |
| RG12 | 20,2 | 17,9 | 0,89 |
| RH3 | 12,4 | 11,5 | 0,93 |
| RH5 | 10,7 | 10,5 | 0,98 |
| RH10 | 12,2 | 12,1 | 0,99 |
| Gerês | 288 | 296,0 | 1,03 |
| Lobios | 325 | 344,0 | 1,06 |

Da análise do Quadro 6 verifica-se que, à excepção das amostras RC6 e RC8, os dados das restantes amostras de água não mineral apresentam erros aceitáveis dentro do limite de 10%. As águas minerais enquadram-se perfeitamente dentro do erro.

Assim, na generalidade, pode considerar-se que os resultados analíticos são de boa qualidade.

4.2- Estrutura química

Como foi referido oportunamente, fizeram-se várias colheitas de águas superficiais, subterrâneas e minerais. De seguida apresentaremos uma síntese estatística dos resultados analíticos a nível dos elementos maiores e menores, incluindo-se também alguns parâmetros globais como o pH, a condutividade e a alcalinidade (Quadro 7).

Quadro 7 – Síntese estatística da composição química das águas minerais de Gerês, de Lobios, das águas subterrâneas não minerais e das águas superficiais.

| Elemento/Parâmetro | Unidades | Águas subterrâneas | | | Águas superficiais | | | Gerês | Lobios |
|------------------------------------|------------------------------|--------------------|--------------|-------|--------------------|--------------|------|-------|--------|
| | | Máx | Med | Min | Máx | Méd | Min | | |
| F⁻ | (mg/L) | 0,2 | 0,089 | 0,02 | 0,3 | 0,092 | 0,02 | 12,5 | 11,5 |
| Cl⁻ | (mg/L) | 3,1 | 2,4 | 2,0 | 2,80 | 2,410 | 2,00 | 10,3 | 11,7 |
| NO₂⁻ | (mg/L) | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,067 | 0,08 | <0,01 | 0,09 |
| Br⁻ | (mg/L) | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,021 | 0,04 | - | - |
| NO₃⁻ | (mg/L) | 0,4 | 0,115 | 0,01 | 1,2 | 0,25 | 0,1 | <0,13 | 0,23 |
| SO₄²⁻ | (mg/L) | 1,6 | 0,82 | 0,2 | 1,0 | 0,739 | 0,5 | 7,3 | 8,4 |
| HCO₃⁻ | (mg/L) | 14,98 | 7,643 | 2,0 | 10,46 | 3,90 | 1,81 | 94 | 123 |
| Na⁺ | (mg/L) | 4,23 | 3,53 | 3,08 | 3,69 | 1,90 | 1,14 | 64,1 | 72,4 |
| Mg²⁺ | (mg/L) | 0,327 | 0,304 | 0,291 | 0,22 | 0,16 | 0,12 | <0,04 | <0,04 |
| K⁺ | (mg/L) | 0,330 | 0,26 | 0,180 | 0,27 | 0,13 | 0,08 | 2,4 | 4,3 |
| Ca²⁺ | (mg/L) | 1,9 | 1,20 | 0,8 | - | - | - | 2,5 | 3,0 |
| SiO₂ | (mg/L) | 7,2 | 6,13 | 6 | 4,5 | 2,2 | 0,6 | 65,2 | 96,8 |
| pH | Escala de Sørensen | 7,25 | 6,27 | 5,31 | 6,80 | 6,10 | 5,35 | 8,98 | 8,83 |
| Condutividade | (μS/cm) | 37,8 | 22,75 | 14,9 | 32,9 | 16,0 | 10,7 | 288 | 325 |
| Alcalinidade | (mg/L de CaCO ₃) | 12,28 | 6,27 | 2,51 | 8,57 | 3,2 | 1,48 | 95 | 115 |

Como se observa no Quadro 7, na generalidade, as amostras de água subterrânea não mineral apresentam um pH ligeiramente ácido. A condutividade das amostras é geralmente muito baixa, atingindo o valor máximo de 37,8 μS/cm e mínimo de 14,9 μS/cm, sendo o valor médio de 22,75 μS/cm. À semelhança das águas subterrâneas não minerais, as águas superficiais são ligeiramente ácidas e apresentam uma mineralização baixa, com um valor de condutividade eléctrica máximo de 32,9 μS/cm e mínimo de 10,7 μS/cm, sendo o seu valor médio de 16,0 μS/cm. Por sua vez, as águas minerais apresentam condutividades elevadas em relação às águas não minerais, atingindo o máximo em Lobios com 325 μS/cm, sendo o seu pH superior a 8.

No que se refere aos teores dos aniões, verifica-se que o anião dominante é o bicarbonato mas, em algumas águas superficiais, o cloreto assume alguma importância. Verifica-se ainda que na composição aniónica das águas minerais sobressaem quantidades anormais de flúor.

No que se refere aos teores de catiões, verifica-se que o catião dominante é o sódio, salientando-se que o valor de cálcio é inferior ao limite de detecção nas águas superficiais.

Os teores de sílica apresentam-se elevados nas águas minerais e de uma forma mais pronunciada em Lobios, retratando o elevado tempo de permanência das águas no subsolo e as temperaturas elevadas. Nas águas superficiais e subterrâneas não minerais os teores são baixos, reflectindo um baixo tempo de permanência no subsolo e temperaturas significativamente mais baixas.

O Quadro 8 apresenta os valores de temperatura, condutividade e o potencial redox das águas minerais de Gerês e Lobios nas cinco medições efectuadas.

Quadro 8 – Parâmetros globais medidos no campo das águas termais em estudo.

| Data | Temperatura (°C) | | Condutividade (µS/cm a 25 °C) | | Potencial Redox (mV) | |
|-----------|------------------|--------|-------------------------------|--------|----------------------|--------|
| | Gerês | Lobios | Gerês | Lobios | Gerês | Lobios |
| 5-Jan-10 | 45,4 | 72,6 | 300,0 | 366,0 | 126 | 151 |
| 7-Abr-10 | 44,4 | 74,2 | 320,4 | 367,0 | - | - |
| 4-Mai-10 | 44,8 | 74,9 | 335,7 | 367,0 | - | - |
| 15-Jun-10 | 45,0 | 74,9 | 340,4 | 370,3 | - | - |
| 6-Jul-10 | 45,5 | 75,0 | 341,4 | 373,0 | - | - |

Da análise dos dados do Quadro 8, destacam-se os seguintes aspectos:

- A temperatura da ocorrência hidromineral de Gerês varia entre 44,4 °C e 45,5 °C. As temperaturas mais elevadas são registadas em Lobios, variando entre 72,6 °C e 75,0 °C. Estamos perante uma diferença substancial de temperatura das duas emergências, mas ambas são consideradas águas hipertermais, tanto na classificação de Schöeller (1962), como na de Albu *et al.*, (1997);
- Os valores de potencial redox são positivos, apesar de não serem muito elevados, o que sugere presença de oxigénio ou mistura de águas subsuperficiais;
- A condutividade eléctrica é superior na água de Lobios;
- A variabilidade temporal dos valores dos parâmetros, tanto no Gerês como em Lobios, sugere modificações composicionais, possivelmente relacionadas com mistura de águas de diferentes proveniências.

A Figura 8 representa o diagrama de dispersão da condutividade e da temperatura da água mineral de Gerês, com dados referentes ao Quadro 8.

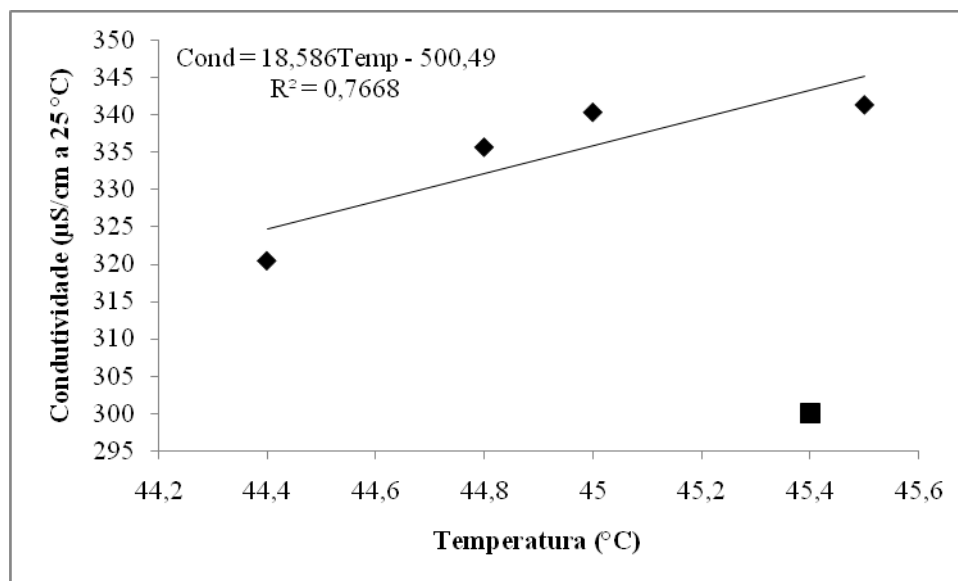


Figura 8 – Diagrama de dispersão da condutividade e da temperatura da água termal de Gerês.

Como se observa na Figura 8, há um ponto que se afasta da tendência definida pelos restantes. Tal poderá estar relacionado com a calibração do condutivímetro, admitindo-se a existência de erro no valor da condutividade eléctrica. Desprezando este ponto, é possível identificar uma correlação positiva entre as duas variáveis, que poderá traduzir o fenómeno de mistura anteriormente referido.

Na Figura 9 apresenta-se o diagrama de dispersão relativo à água mineral de Lobios.

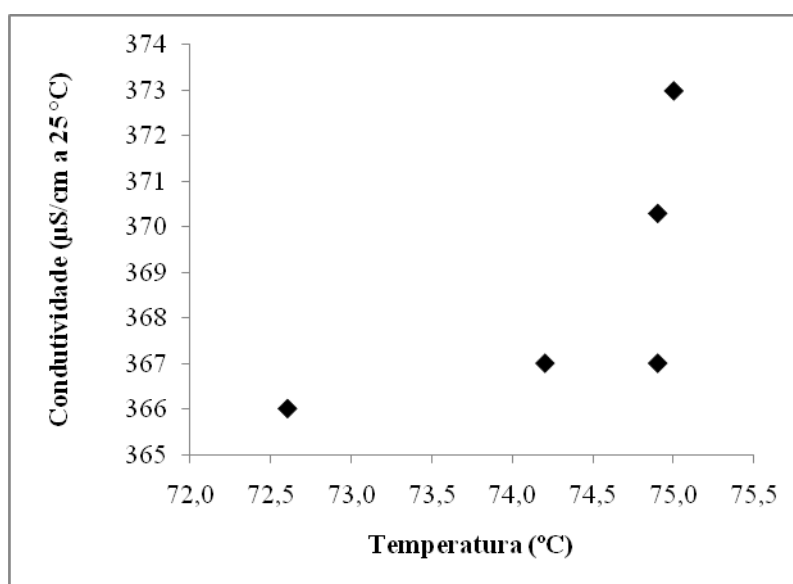


Figura 9 – Diagrama de dispersão da condutividade e da temperatura da água mineral de Lobios.

Neste caso, embora não se identifique uma correlação positiva significativa como no Gerês, a valores mais elevados de temperatura estão associados valores de condutividade superiores. Contudo, a dependência entre as duas variáveis não é facilmente descrita matematicamente. Não obstante, os dados sugerem a existência de mistura de diferentes águas, embora a magnitude do fenómeno seja inferior à do Gerês.

O Quadro 9 apresenta uma síntese estatística da composição vestigiária das águas em estudo.

Quadro 9 – Síntese estatística da composição química vestigiária das águas em estudo.

| Elemento | Gerês (µg/L) | Lobios (µg/L) | Águas subterrâneas (µg/L) | | | Águas superficiais (µg/L) | | |
|-----------------|--------------|---------------|---------------------------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|
| | | | Máx | Méd | Min | Máx | Méd | Min |
| Berílio (Be) | 0,54 | 0,4 | 0,4 | 0,35 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Boro (B) | 136 | 133 | - | - | - | - | - | - |
| Alumínio (Al) | 5,9 | 14,9 | 21 | 16,67 | 12 | 77 | 50 | 29 |
| Vanádio (V) | <0,28 | 0,81 | <0,1 | - | <0,1 | <0,1 | - | <0,1 |
| Crómio (Cr) | <0,28 | <0,28 | <0,5 | - | <0,5 | <0,5 | - | <0,5 |
| Manganês (Mn) | 0,51 | 1,5 | 1,4 | 0,8 | 0,4 | 3,7 | 1,6 | 0,5 |
| Cobalto (Co) | 0,01 | 0,01 | <0,005 | - | <0,005 | 0,02 | 0,011 | 0,008 |
| Níquel (Ni) | <0,20 | 0,23 | <0,3 | - | <0,3 | <0,3 | - | <0,3 |
| Cobre (Cu) | 0,07 | 0,57 | <0,2 | - | <0,2 | <0,2 | - | <0,2 |
| Zinco (Zn) | 0,39 | 1,0 | 4,7 | 3,35 | 2 | 6,6 | 3,120 | 1 |
| Arsénio (As) | 16,5 | 20,7 | 0,3 | 0,183 | 0,09 | 0,62 | 0,152 | 0,05 |
| Selénio (Se) | <0,97 | <0,97 | <0,2 | - | <0,2 | <0,2 | - | <0,2 |
| Rubídio (Rb) | 34,7 | 57,5 | 2,32 | 1,813 | 1,42 | 2,46 | 1,027 | 0,589 |
| Estrôncio (Sr) | 24,5 | 29,9 | 5,77 | 5,413 | 4,82 | 4,57 | 2,435 | 1,51 |
| Ítrio (Y) | 0,04 | 0,01 | 0,891 | 0,355 | 0,04 | 0,406 | 0,272 | 0,204 |
| Zircónio (Zr) | <0,28 | <0,28 | <0,01 | - | <0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Nióbio (Nb) | <0,07 | <0,07 | <0,05 | - | <0,05 | <0,005 | - | <0,005 |
| Molibdénio (Mo) | 15,1 | 14,5 | <0,1 | - | <0,1 | <0,1 | - | <0,1 |
| Prata (Ag) | <0,13 | <0,13 | <0,2 | - | <0,2 | <0,2 | - | <0,2 |
| Cádmio (Cd) | 0,04 | 0,04 | <0,01 | - | <0,01 | <0,01 | - | <0,01 |
| Estanho (Sn) | <0,06 | <0,06 | <0,1 | - | <0,1 | <0,1 | - | <0,1 |
| Antimónio (Sb) | 0,15 | 0,14 | <0,01 | - | <0,01 | <0,01 | - | <0,01 |
| Telúrio (Te) | <0,09 | <0,09 | <0,1 | - | <0,1 | <0,1 | - | <0,1 |
| Césio (Cs) | 38,9 | 52,6 | 0,275 | 0,244 | 0,221 | 1,18 | 0,293 | 0,056 |
| Bário (Ba) | 0,59 | 0,38 | 1,2 | 0,733 | 0,4 | 1,8 | 0,933 | 0,5 |
| Tântalo (Ta) | <0,03 | <0,03 | <0,001 | - | <0,001 | <0,001 | - | <0,001 |
| Tungsténio (W) | 21,5 | 26,7 | <0,02 | - | <0,02 | <0,02 | - | <0,02 |
| Mercúrio (Hg) | <0,44 | <0,44 | <0,2 | - | <0,2 | <0,2 | - | <0,2 |
| Tálio (Tl) | 0,03 | 0,15 | 0,01 | 0,0073 | 0,005 | 0,008 | 0,0035 | 0,002 |
| Chumbo (Pb) | 0,29 | 0,09 | 0,07 | 0,053 | 0,04 | 0,09 | 0,0696 | 0,018 |
| Bismuto (Bi) | <0,01 | 0,01 | <0,3 | - | <0,3 | <0,3 | - | <0,3 |
| Urânio (U) | 0,22 | 0,56 | 0,917 | 0,513 | 0,078 | 1,5 | 0,48 | 0,123 |

Da análise do Quadro 9 verifica-se que, nas águas minerais de Gerês e Lobios, o Boro é o elemento vestigial que surge em maior concentração, seguindo-se o Césio, o Rubídio, o Estrôncio e o Tungsténio. No entanto, estes elementos, surgem em maiores concentrações na água mineral de Lobios que na água mineral de Gerês, à excepção do Boro, o qual se encontra ligeiramente mais concentrado na água de Gerês. Esta água também se encontra mais enriquecida em relação à água de Lobios em Chumbo, em Manganês, em Molibdénio, em Bário, em Antimónio, em Ítrio e em Berílio. De um modo geral, verifica-se que a água de Lobios está mais enriquecida nos restantes elementos.

As águas minerais de Gerês e Lobios encontram-se enriquecidas em relação às águas superficiais e subterrâneas não minerais nos seguintes elementos: Arsénio, Césio, Tungsténio, Antimónio, Cádmio, Molibdénio, Cobre, Tálho, Chumbo, Estrôncio e Rubídio. As águas subterrâneas não minerais e superficiais apresentam uma grande semelhança nos teores em todos os elementos. Estas apresentam ainda teores em alguns elementos ligeiramente superiores às águas minerais de Gerês e Lobios, nomeadamente no Alumínio, no Zinco, no Ítrio e no Bário.

4.3- Fácies hidroquímica

A tipologia química das águas em estudo pode ser visualizada projectando a sua componente maioritária no diagrama de Piper (1944).

Na Figura 10 estão projectados os pontos representativos da composição maioritária das águas minerais de Gerês e Lobios, assim como amostras de águas superficiais e subterrâneas.

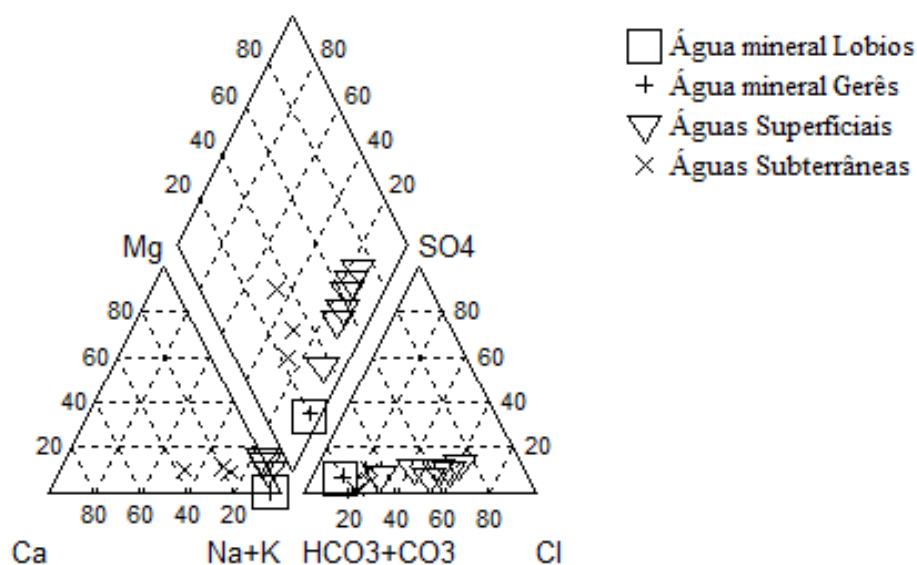


Figura 10 – Projectção da composição química das amostras de água mineral, superficial e subterrânea no diagrama de Piper (1944).

Como podemos observar, no triângulo dos cátions todas as amostras de água estão projectadas no pólo sódico-potássico. Na componente aniónica observa-se que as águas minerais de Gerês, de Lobios e as águas subterrâneas não minerais ostentam como anião principal o bicarbonato. Em função da localização dos pontos representativos das amostras, as águas minerais podem ser classificadas como bicarbonatadas-sódicas. As águas subterrâneas não minerais caem no mesmo grupo. No caso das águas superficiais, temos águas que se enquadram nas bicarbonatadas-sódicas, mas temos também amostras que se enquadram no tipo das cloretadas-sódicas.

Na tentativa de perceber a evolução composicional da água no meio subterrâneo, desde a sua infiltração até à sua emergência, apresentam-se de seguida os diagramas de Stiff de uma água superficial, de uma água subterrânea não mineral e das águas minerais de Lobios e Gerês (Figura 11).

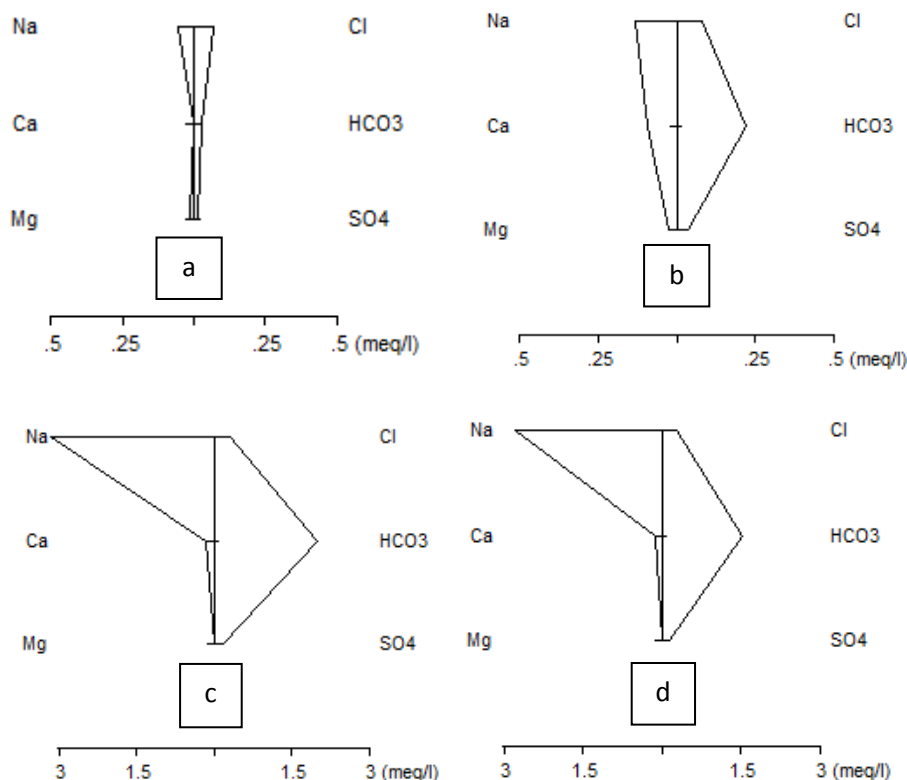


Figura 11 – Diagramas de Stiff de uma água superficial (a; amostra RH3), de uma água subterrânea (b; amostra RG11) e das águas minerais de Lobios (c) e Gerês (d).

Da análise da Figura 11, podemos observar que a água superficial (a) infiltra-se, possuindo um carácter cloretado-sódico. Esta, uma vez infiltrada, aumenta o seu conteúdo em sódio e bicarbonato, em maiores quantidades, e em cálcio e sulfato, em menores quantidades, inserindo-se agora no grupo das bicarbonatadas-sódicas (b), estando já no mesmo grupo hidroquímico das águas minerais (c, d). Contudo, comparando a água subterrânea não mineral com as águas minerais verifica-se um aumento global em todos os constituintes, particularmente o sódio e o bicarbonato. O magnésio constitui excepção, uma vez que as águas minerais possuem teores inferiores à da água subterrânea não mineral. Os teores daquelas águas (inferiores a 0,04 mg/L) são típicos de fluidos geotérmicos de alta temperatura, devido à incorporação do magnésio em minerais secundários, tais como a ilite, a montmorilonite e, especialmente, a clorite (Nicholson, 1993).

Como se viu anteriormente, as águas minerais de Gerês e Lobios enquadram-se na fácies bicarbonatada-sódica. Na tipologia das águas minerais naturais de Portugal continental, Calado (2001) inclui a água do Gerês no grupo das águas sulfúreas. Uma das características mais marcantes deste grupo é a presença de enxofre no estado mais

reduzido (-II), nomeadamente na forma de H_2S (g). No entanto, a água mineral de Gerês não apresenta espécies de enxofre neste estado de oxidação, uma vez que o valor de Eh é incompatível com a presença de enxofre no estado reduzido (S^{-2}).

4.4- Geotermometria

As temperaturas médias das águas de Gerês e Lobios na emergência são de 45,0 °C e 74,3 °C, respectivamente. Contudo, a temperatura medida na emergência é normalmente diferente da temperatura em profundidade (temperatura de reservatório), nomeadamente devido a perdas de calor na ascensão da água, ou por mistura de águas com diferentes temperaturas. Através da aplicação de geotermómetros químicos, é possível estimar a temperatura de reservatório e eventualmente avaliar a profundidade máxima dos circuitos subterrâneos.

A aplicação desta técnica tem que obedecer aos seguintes pressupostos (Nicholson, 1993):

- A concentração dos elementos ou espécies químicas usadas resulta da interacção água/rocha, sendo este fenómeno dependente apenas da temperatura;
- A abundância de minerais e/ou espécies dissolvidas no sistema rocha - fluido é suficiente para que as reacções ocorram rapidamente;
- O equilíbrio químico é atingido no reservatório;
- A ascensão do fluido é rápida, de tal forma que não há re-equilíbrio após o fluido deixar o reservatório, ou seja, não há reacções em ambiente subsuperficial;
- Não existe mistura nem diluição do fluido profundo com fluidos mais superficiais.

Como se pode perceber, estes pressupostos são muito difíceis de satisfazer e caso não se verifiquem, a técnica pode ficar inviabilizada. Na Figura 12 podemos ver um diagrama proposto por Nicholson (1993), onde, para além fornecer informação de carácter genético, permite a identificação dos diferentes tipos hidroquímicos, possibilitando assim o esclarecimento sobre as águas mais adequadas à aplicação das técnicas de geotermometria. Segundo o mesmo autor, as águas mais próximas do pólo cloretado são as mais adequadas.

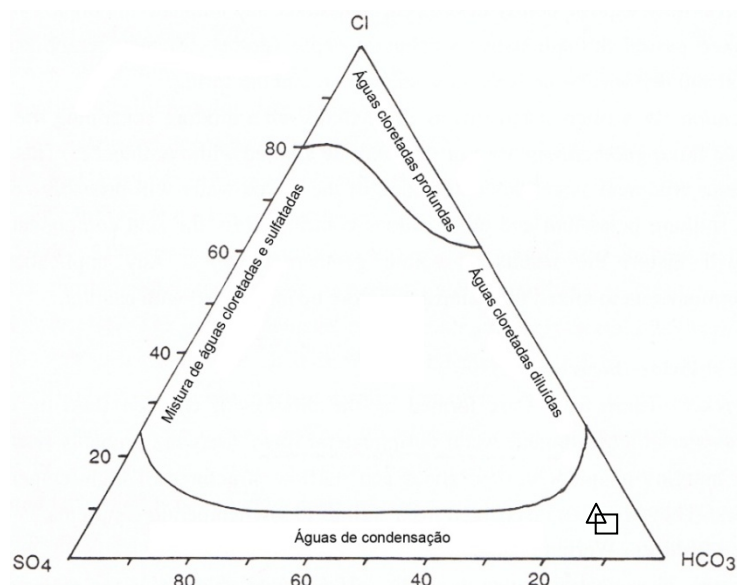


Figura 12 – Projecção da composição média das águas minerais de Gerês (triângulo) e Lobios (rectângulo) no diagrama de Nicholson (1993).

As águas das ocorrências minerais em estudo caem no domínio das águas de condensação, muito próximas geneticamente das gasocarbónicas estudadas por Lima (2001), onde, devido à sua proximidade geográfica não é de excluir alguma afinidade genética. No entanto, as águas minerais em estudo não são apropriadas para a aplicação de geotermómetros químicos, uma vez que não traduzem as condições em profundidade. Contudo, com vista de se obter uma estimativa da temperatura de reservatório dos fluidos em estudo, embora podendo ser pouco consistente, aplicaram-se alguns geotermómetros (Quadro 10).

Quadro 10 – Estimativa da temperatura (°C) de reservatório de ocorrências hidrominerais de Gerês e Lobios. (1) – Truesdell (1976); (2) – Fournier (1977); (3) – Fournier e Truesdell (1974); (4) – Gingsbach *et al.*, (1983); (5) Tonani (1980); (6) – Arnórsson (1983); (7) Fournier (1979); (8) Nieva e Nieva (1987); (9) – Gingsbach (1988); (10) – Fournier e Truesdell (1973); (11) – Fouillac e Michard (1981).

| Geotermómetro | Equação | Autor | T (°C) G | T (°C) L |
|---------------|---|-------|----------|----------|
| Quartzo-1 | $T (^{\circ}\text{C}) = [1309/(5,19 - \log \text{SiO}_2)] - 273$ | (1) | 115 | 136 |
| Quartzo-2 | $T (^{\circ}\text{C}) = [1522/(5,75 - \log \text{SiO}_2)] - 273$ | (2) | 114 | 131 |
| Calcedónia | $T (^{\circ}\text{C}) = [1032/(4,69 - \log \text{SiO}_2)] - 273$ | (3) | 86 | 109 |
| Sílica gel | $T (^{\circ}\text{C}) = [1000/(4,55 - \log \text{SiO}_2)] - 273$ | (4) | 93 | 117 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [856/(0,857 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (1) | 102 | 138 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [883/(0,780 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (5) | 127 | 167 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [993/(0,993 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (6) | 137 | 174 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [1217/(1,483 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (7) | 145 | 176 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [1178/(1,470 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (8) | 134 | 164 |
| Na/K | $T (^{\circ}\text{C}) = [1390/(1,750 + \log (\text{Na/K}))] - 273$ | (9) | 165 | 194 |
| Na-K-Ca | $T (^{\circ}\text{C}) = [1647/(2,47 + \log (\text{Na/K}) + 1/3 (\log (\text{Ca}^{1/2}/\text{Na}) + 2,06))] - 273$ | (10) | 150 | 172 |
| Na/Li | $T (^{\circ}\text{C}) = [1000/(0,389 + \log (\text{Na/Li}))] - 273$ | (11) | 82 | 97 |

Da análise dos resultados obtidos a partir da aplicação de vários geotermómetros químicos, verifica-se que a água mineral de Gerês apresenta, na maioria dos geotermómetros utilizados, uma temperatura de reservatório menor que a água mineral de Lobios. Assim, em relação ao geotermómetro Na/Li, as águas de Gerês e Lobios apresentam as temperaturas mais baixas estimadas, sendo de 82 °C e 97 °C, respectivamente. Da aplicação do geotermómetro de Na/K resultam as temperaturas de reservatório mais elevadas, ou seja, 165 °C e 194 °C, para Gerês e Lobios, respectivamente.

O geotermómetro Na/K fornece bons resultados em sistemas de alta entalpia, devido à troca catiónica nos feldspatos alcalinos. Em reservatórios com temperaturas inferiores a 120 °C, os resultados poderão ser anómalos uma vez que as concentrações destes elementos são influenciadas também por outros minerais. Os resultados deste geotermómetro devem ser interpretados com cuidado (Nicholson, 1993). A aplicação deste geotermómetro às águas minerais em estudo conduz a valores de temperaturas de reservatório que variam entre 102 °C e 165 °C para o Gerês, e 138 °C e 194 °C para Lobios.

O geotermómetro Na-K-Ca dá bons resultados em reservatórios de alta temperatura (aproximadamente 180 °C), sendo menos rigoroso a baixas temperaturas (Nicholson, 1993). A estimativa das temperaturas de reservatório com a aplicação deste geotermómetro conduz a valores de 150 °C e 172 °C para Gerês e Lobios, respectivamente.

Os geotermómetros de sílica são altamente sensíveis a fenómenos de diluição, podendo produzir estimativas da temperatura em profundidade por defeito ou por excesso, dependendo da composição das águas subsuperficiais com as quais os fluidos profundos se misturam (Lima, 2001). Verificando-se mistura de águas no caso de Gerês e Lobios, este geotermómetro será menos rigoroso. As estimativas efectuadas variam entre valores de 86 °C e 115 °C para o Gerês e entre 109 °C e 136 °C para Lobios.

As diferentes temperaturas de reservatório estimadas sugerem que estas águas integram reservatórios diferentes tendo, por conseguinte, circuitos diferentes. No entanto, esta hipótese não invalida que existam áreas de recarga comuns. Como conclusão, destaca-se a falta de concordância entre os vários geotermómetros e os erros que estão associados a estas estimativas. Porém, podemos afirmar que as temperaturas de reservatório não deverão ser inferiores a 82 °C no Gerês e 97 °C para Lobios.

4.5- Profundidade do circuito hidromineral

A temperatura no subsolo aumenta com a profundidade, podendo existir variações consoante o local geológico. O gradiente geotérmico médio corresponde a um incremento de 30 °C/km. No entanto, em ambientes continentais cratonizados pode ser da ordem de 10 °C/km e em ambientes vulcânicos pode atingir valores de 50 °C/km (Hall, 1996).

Assim, por um lado, podemos admitir que a área de estudo se encontra numa área continental onde poderíamos admitir um gradiente por volta dos 30 °C/km, mas, por outro lado, e segundo Calado (2001), existe uma pluma mantélica situada nas profundidades da área em estudo, a qual estará a aumentar este gradiente. Admite-se então que haverá um gradiente superior. Lima (2010) obteve o valor de 40 °C/km para estimar a profundidade do circuito hidromineral de Caldas da Saúde. Dada a proximidade entre esta ocorrência e as ocorrências em estudo consideramos razoável admitir aquele valor para a área em estudo.

Assim, supondo que não há perdas de calor na ascensão da água mineral nem mistura de água e considerando os valores de temperatura na emergência da água mineral de Gerês (valor médio de 45 °C), obtém-se uma profundidade aproximada de 1 100 m. Para Lobios, que apresenta uma temperatura média de 74 °C, a profundidade calculada é de cerca de 1 800 m.

No entanto, e apesar das temperaturas apresentadas indicarem circuitos quilométricos, as temperaturas de reservatório são superiores às registadas na emergência. Por conseguinte, adoptando os valores do geotermómetro de Na/Li (são os que apresentam as temperaturas mais baixas, 82 °C para Gerês e 97 °C para Lobios), estima-se uma profundidade aproximada de 2 000 m para as águas de Gerês e 2 400 m para Lobios. Os valores do geotermómetro de Na/K de Giggenbach (1988), apresentam as temperaturas de reservatório mais elevadas (165 °C para Gerês e 194 °C para Lobios), obtendo-se uma profundidade de cerca de 4 100 m para Gerês e 4 850 m para Lobios.

As estimativas efectuadas anteriormente, tem como pressuposto que a água de infiltração apresenta uma temperatura de 0 °C. Contudo, considerando a temperatura média das águas subterrâneas não minerais (10 °C) dos sectores culminantes da Serra de Gerês (Carris e Nevosa), a profundidade de Gerês e Lobios é de cerca de 1 800 m e 2 200 m, para o geotermómetro de Na/Li. Para o geotermómetro de Na/K, as

profundidades estimadas são de 3 900 m e 4 600 m para Gerês e Lobios, respectivamente.

Em qualquer dos casos, qualquer que seja a profundidade, a mesma é de ordem quilométrica, sendo apenas possível devido a falhas que cortam profundamente o maciço granítico, onde para além de permitirem que as águas meteóricas se infiltrem até às profundidades indicadas, permitem também a ocorrência de fluxo de calor de origem profunda.

4.6- Origem da mineralização das águas minerais

Uma das características mais importantes das águas minerais, e que vem sendo estudada intensamente, é a mineralização e a proveniência da mesma. A mineralização das águas subterrâneas depende essencialmente do contacto que a água estabelece com a litologia encaixante, desde o momento da infiltração, até à sua emergência. No caso das águas minerais, há a considerar dois processos principais:

- Interação água-rocha;
- Interação água-rocha juntamente com contributo profundo.

Quanto às emergências hidrominerais de Gerês e Lobios, a sua localização próxima do limite entre a Zona Galiza - Trás-os-Montes (ZGTM) e a Zona Centro-Ibérica (ZCI) sugere alguma relação genética com as ocorrências gasocarbónicas do noroeste de Portugal (Lima, 2001). Estas são o produto da condensação de gases e vapores de origem profunda em ambientes subsuperficiais fracamente oxigenados e ocorrem normalmente nas margens de campos hidrogeotérmicos (Nicholson, 1993). Desta forma, podemos admitir que a mineralização das águas minerais de Gerês e Lobios apresente as duas origens referidas anteriormente, até porque alguns elementos surgem nestas águas em concentrações anómalas.

Os teores de magnésio muito baixos medidos nas águas minerais de Gerês e Lobios sugerem que a mistura com águas subsuperficiais não existirá ou a existir será pequena (Nicholson, 1993). Contudo, esta verificação não é um desapoio à hipótese de mistura de águas subsuperficiais, pois as águas de infiltração dos rios Homem, Gerês e Caldo

apresentam também teores de magnésio muito baixos, pelo que no fenómeno de mistura não se alterará significativamente o teor deste elemento.

As concentrações excepcionalmente elevadas em flúor nas ocorrências hidrominerais em estudo estão em concordância composicional com águas sulfúreas alcalinas (entre 10 e 25 mg/L na maioria dos casos) e das gasocarbónicas (entre 2 e 8 mg/L) as quais, segundo Calado e Almeida (1993), não resultam da interacção água-rocha. Os mesmos autores apontam ainda que o processo hidrogeoquímico nas águas sulfúreas desenvolve-se no sentido da precipitação da fluorite, sendo só compreensível admitindo uma origem independente para aquele elemento. Sugerem igualmente que a presença de outros componentes como carbono inorgânico total, boro, enxofre no estado reduzido e cloreto está relacionada com processos magmáticos. Essa origem poderá ser mesocrustal e/ou infracrustal. Estes fluidos estarão relacionados com os fenómenos de levantamento crustal (uplift) que afectaram, sobretudo, o norte e o centro do território, proporcionando manifestações residuais da instalação dos maciços graníticos tardi-hercínicos, ou que causaram desgaseificações ao nível desses maciços. Uma outra hipótese é a de que resultam de esmagamento do granito nas zonas perturbadas pela tectónica quaternária, com a consequente libertação de elementos voláteis contidos nos minerais. Concluem ainda que os fluidos (ou fluido) com uma génese profunda ascendem pelas zonas com permeabilidade favorável (provavelmente nas zonas em distensão conectadas com algumas das grandes falhas activas) e vêm mineralizar águas meteóricas profundamente infiltradas.

Do mesmo modo, Calado (2001) apresenta um modelo semelhante quanto à origem das mineralizações incomuns das águas sulfúreas, pois o autor, para explicar a presença de enxofre reduzido num quadro geoquímico pouco profundo sugere que, esta mineralização terá origem em fluidos mantélicos, vindos de uma pluma mantélica (hot spot), situada nas profundidades da Zona Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM) que, apesar de ter abortado antes de se ter manifestado à superfície, estaria num processo de desgaseificação suficiente para produzir CO_2 e, eventualmente, flúor. A mesma pluma mantélica deveria induzir a fusão parcial de níveis crustais, gerando H_2S entre outros gases que originavam as mineralizações invulgares das águas sulfúreas.

Em síntese, poderá dizer-se que a mineralização das águas minerais de Gerês e Lobios é anómala em termos regionais e não será explicada apenas pela interacção água-rocha. No entanto, este tema ainda está longe de ser considerado inexorável, pelo

que são necessários mais estudos, para tornar maior o conhecimento sobre a origem da mineralização das águas minerais.

5. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA

5.1- Fundamentos teóricos

5.1.1- Elemento químico

A estrutura nuclear de um elemento químico é classicamente definida pelo seu número de prótons (Z), que define o elemento químico, e um número de nêutrons (N), que condiciona o isótopo daquele elemento. Assim sendo, sabemos que o oxigênio é o elemento químico que engloba todos os átomos que possuem número atômico 8, ou seja, têm 8 prótons.

Para um dado elemento químico, a soma de prótons e nêutrons dá-nos a massa atômica (A), expressa pela notação ${}^A_Z\text{H}_N$. Por exemplo, a maior parte do oxigênio tem 8 prótons e 8 nêutrons, dando um elemento com 16 unidades de massa atômica (${}^{16}_8\text{O}_8$), enquanto cerca de 0.2% de oxigênio tem 10 nêutrons (${}^{18}_8\text{O}_{10}$). Na realidade, a massa de um elemento é ligeiramente inferior ao somatório da massa dos seus nêutrons e prótons (Clark e Fritz, 1997). Chama-se a este defeito na massa dos elementos “energia de ligação nuclear”, o qual representa a quantidade de energia necessária para partir o núcleo nos seus constituintes. A notação convencional para um elemento compreende apenas o seu símbolo elementar e a sua massa atômica (ex: ${}^{18}\text{O}$) (Clark e Fritz, 1997).

Os elementos leves (Z até 20) surgem com maior estabilidade quando a proporção Z:N é igual a 1. Nos elementos pesados, esta relação aumenta para 1,5. Num gráfico organizado de acordo com Z e N (Figura 13), os isótopos estáveis formam uma faixa estável desde o hidrogênio até ao urânio. Como se pode ver, a partir desta faixa, produzem-se radionuclídeos de estabilidade decrescente (tempos de meia vida maiores para mais pequenos). Por exemplo, o oxigênio tem 11 isótopos (${}^{12}\text{O}$ até ${}^{22}\text{O}$), e apenas os isótopos ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$ e ${}^{18}\text{O}$ são estáveis.

Os elementos com um número de nêutrons e/ou prótons de 2, 8, 20, 28, 50, 82 ou 126 são mais comuns na natureza. Por exemplo, os isótopos ${}^4_2\text{He}_2$, ${}^{16}_8\text{O}_8$ e ${}^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$ apresentam abundâncias de 99.99986%, 99.76% e 96.9%, respectivamente. Pelo contrário, isótopos sem aquele “número mágico” são menos abundantes, como acontece com o ${}^{10}_5\text{B}_5$, que possui uma concentração de 19.9% de todo o boro (Clark e Fritz, 1997).

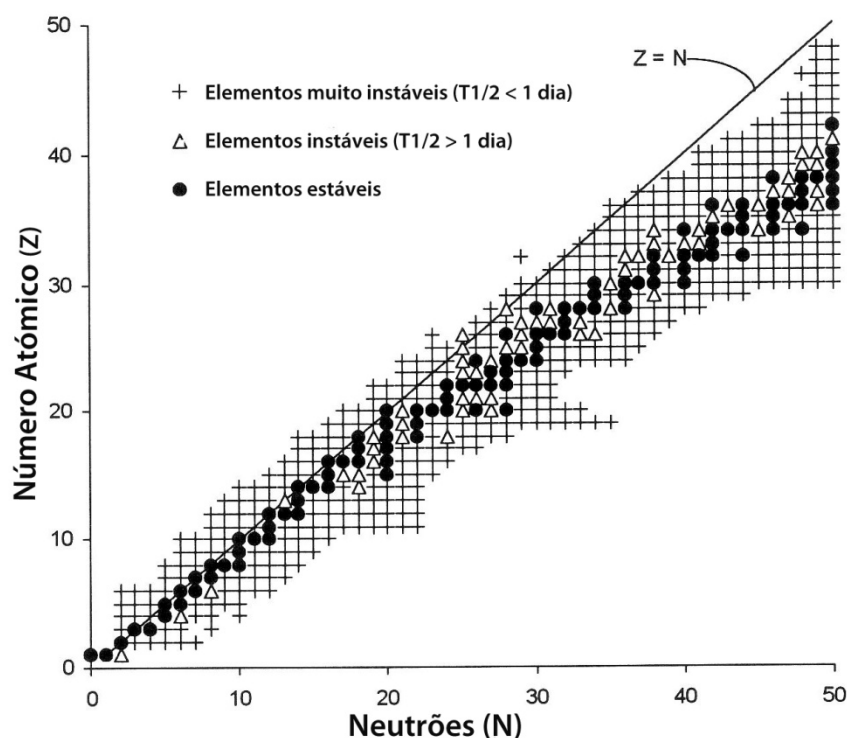


Figura 13 – Gráfico Z vs. N para elementos até Z=50, mostrando a faixa estável de elementos (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

5.1.2- Isótopo

A palavra “isótopo” (do grego: isos = mesmo; tópos = lugar) tem como significado “no mesmo lugar”, ou seja, vem do facto de um elemento químico poder existir com diferentes quantidades de neutrões e, consequentemente, diferente massa. No entanto, estes ocupam a mesma posição na tabela periódica. Assim sendo, o isótopo de um elemento é condicionado pelo seu número de neutrões, já que os protões (para um dado elemento) não variam de número. Por exemplo, o átomo de hidrogénio possui três formas isotópicas: o Prótio (1 protão e 0 neutrões, $^1_1\text{H}_0$), o Deutério (1 protão e 1 neutrão, $^2_1\text{H}_1$) e o Trítio (1 protão e 2 neutrões, $^3_1\text{H}_2$), sendo este último radioactivo.

Sintetizando, o facto de existirem diferentes massas atómicas do mesmo elemento, faz com que a palavra “isótopo” faça sentido. Por conseguinte, podemos afirmar que existem diferenças entre os isótopos, nomeadamente o seu peso atómico, podendo ser chamado de pesado ou leve, dependendo da sua massa e do isótopo a comparar, pois o ^{17}O será mais leve que o ^{18}O , mas este será, como é lógico, mais pesado que o ^{16}O . São

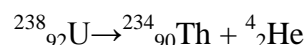
estas diferenças de massa entre os isótopos que proporcionam a sua grande utilidade em estudos hidrogeológicos.

5.1.2.1- Isótopos radioactivos

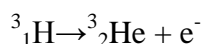
Os isótopos podem ser estáveis, ou instáveis/radioactivos. Henri Becquerel descobriu a radioactividade em 1896 no seguimento da investigação das propriedades de materiais fluorescentes (sais de urânio), nos quais identificou a emissão de radiação independentemente da indução por uma fonte de energia exterior (Neves e Pereira, 2004). Rutherford, em 1910, descobriu que os núcleos dos isótopos radioactivos ao desintegrarem-se podem emitir três tipos de radiação: alfa, beta e gama.

Os isótopos radioactivos têm uma probabilidade de decaimento num tempo determinado matematicamente, chamado tempo de meia vida. A radioactividade consiste na transformação de um núcleo atómico, acompanhada da emissão de partículas e/ou de radiação electromagnética. O núcleo resultante poderá ser estável ou poderá continuar a ser radioactivo. Por conseguinte, existem três vias mais frequentes de decaimento radioactivo: alfa, beta e captura de electrões. De seguida, e de forma bastante simplificada, vamos apresentar algumas características das vias de decaimento expostas anteriormente.

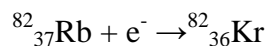
Decaimento alfa (α): a emissão alfa ocorre principalmente com isótopos instáveis de elementos de grande massa atómica, originando um isótopo de um outro elemento. Neste decaimento, um núcleo perde dois prótons e dois neutrões (partícula alfa ou núcleo de hélio). A energia com que as partículas α são libertadas é bastante elevada. O decaimento do $^{238}_{92}\text{U}$ constitui um exemplo de emissão alfa, como mostra a expressão:



Decaimento beta (β): o decaimento β ocorre em núcleos que possuem um número excessivo ou insuficiente de neutrões para serem estáveis. Simplificando, um neutrão converte-se num próton e num electrão, libertando-se este último. Como exemplo, pode citar-se a desintegração do trítio:



Captura electrónica: um electrão atómico é absorvido pelo núcleo, resultando um novo núcleo com número atómico diminuído de uma unidade. Esta captura provoca a transformação de um protão num neutrão, como se exemplifica no decaimento do ^{82}Rb :



A emissão gama acompanha normalmente os outros tipos de decaimento α e β . Neste processo não há alteração nem do número de massa nem do número atómico. O núcleo passa de um estado de energia mais alta para um de energia mais baixa por emissão de raio gama.

O acontecimento de um processo de decaimento radioactivo é aleatório, pois não se consegue saber quando um núcleo radioactivo se vai desintegrar. O número de núcleos radioactivos presentes numa amostra vai diminuindo à medida que o tempo passa. A actividade de uma fonte radioactiva corresponde ao número de desintegrações que podem ocorrer por segundo, sendo proporcional ao número de núcleos existentes na amostra. O tempo de meia-vida dos elementos radioactivos é obtido a partir de equações matemáticas, que traduzem a evolução temporal do número de núcleos instáveis presentes numa fonte radioactiva. Isto é independente do processo de desintegração. Tanto o número de núcleos como a actividade da amostra radioactiva diminuem exponencialmente. Os tempos de meia-vida podem ser diversos, desde centenas de milhares de anos até pequeníssimas fracções de segundo e são essenciais na escolha dos núcleos radioactivos para aplicações práticas. Por exemplo, o ^{131}I possui tempo de meia-vida de oito dias. Decorridos oito dias, a sua actividade será reduzida a metade. Passados mais oito dias será um quarto da actividade inicial e assim sucessivamente. Em hidrogeologia a aplicação desta técnica é essencial nomeadamente para datação de águas subterrâneas.

5.1.2.2 - Isótopos estáveis

Os isótopos estáveis não se desintegram espontaneamente por algum modo de decaimento conhecido. Até 1997, eram conhecidos cerca de 270 isótopos estáveis e

[illegible]

5.1.3- Isótopos ambientais em hidrogeologia

49

exemplos apresentados são forçosamente distintos, havendo um grau de dificuldade acrescido na detecção do fracionamento do bromo. A importância dos isótopos ambientais em hidrogeologia tem aumentado com o aperfeiçoamento de novas técnicas de análise e é já considerável o número de isótopos estáveis usados em estudos hidrogeológicos hoje em dia, nomeadamente na estimativa dos processos de recarga, nos processos superficiais, nas contaminações, na proveniência da água subterrânea, etc.

Os isótopos estáveis mais usados em hidrogeologia estão indicados no Quadro 11.

Quadro 11 – Isótopos ambientais estáveis mais usados em hidrogeologia (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

| <i>Isótopos</i> | <i>Rácio</i> | <i>Abundância natural (%)</i> |
|------------------|---------------------------------|--|
| ^2H | $^2\text{H}/^1\text{H}$ | 0.015 |
| ^3He | $^3\text{He}/^4\text{He}$ | 0.000138 |
| ^6Li | $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ | 7.5 |
| ^{11}B | $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ | 80.1 |
| ^{13}C | $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ | 1.11 |
| ^{15}N | $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ | 0.366 |
| ^{18}O | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ | 0.204 |
| ^{34}S | $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ | 4.21 |
| ^{37}Cl | $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ | 24.23 |
| ^{81}Br | $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ | 49.31 |
| ^{87}Sr | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $^{87}\text{Sr}=7.0$ / $^{86}\text{Sr}=9.86$ |

De entre os isótopos estáveis apresentados, os mais importantes em estudos hidrogeológicos são o hidrogénio e o oxigénio, pois são os elementos constituintes da molécula de água. No entanto, vários isótopos assumem importância, nomeadamente o N, sendo este usado na procura de fontes de contaminação das águas subterrâneas. Outro exemplo é o cloro, que existe na forma de dois isótopos estáveis na natureza (^{37}Cl e ^{35}Cl), sendo usados em estudos de misturas de águas, pois é considerado um elemento conservativo.

Os isótopos estáveis de oxigénio e hidrogénio são utilizados como traçadores da origem das águas subterrâneas, pois são os elementos constituintes da molécula de água (H_2O). Com efeito, há três isótopos de hidrogénio (^1H , ^2H e ^3H) e nove de oxigénio (^{12}O , ^{13}O , ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O e ^{20}O) que podem fazer parte da molécula de água. No caso do hidrogénio, o ^1H (prótio) e ^2H (deutério) são estáveis; no caso do oxigénio, apenas três são estáveis (^{16}O , ^{17}O e ^{18}O). As abundâncias isotópicas na água do mar de

^1H , ^2H e ^3H são de 99,984%, 0,016% e $5 \times 10^{-6}\%$, respectivamente (Mazor, 1991). As abundâncias isotópicas na água do mar de ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O são de 99,762%, 0,0379% e 0,200%, respectivamente (Gat, 2010).

As combinações possíveis entre o oxigénio e o hidrogénio, a respectiva massa e a abundância relativa estão apresentadas no Quadro 12 (Gat, 2010).

Quadro 12 – Espécies isotópicas da molécula de água e a sua abundância relativa (dados obtidos em Gat, 2010).

| <i>Molécula</i> | <i>Massa</i> | <i>Abundância Relativa</i> |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------|
| $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ | 18 | 0,99731 |
| $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ | 19 | $3,146 \times 10^{-4}$ |
| $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ | 19 | $3,789 \times 10^{-4}$ |
| $^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$ | 20 | $1,122 \times 10^{-7}$ |
| $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ | 20 | $2,245 \times 10^{-8}$ |
| $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ | 20 | $2,000 \times 10^{-3}$ |
| $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$ | 21 | Insignificante |
| $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ | 21 | $6,116 \times 10^{-7}$ |
| $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ | 22 | Insignificante |

A composição de isótopos estáveis na água é determinada com base na razão entre os isótopos mais abundantes de cada elemento. Por exemplo, no caso do oxigénio, a razão entre o isótopo mais pesado (^{18}O) e o isótopo mais leve (^{16}O) é de 0,20/99,76, ou seja, 0,002005. As relações dos isótopos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$ são expressas em permilagem (‰) em relação ao padrão Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

O teor isotópico de uma amostra de água é expresso pela razão entre os isótopos pesado e leve da amostra e do padrão VSMOW, tal como ilustram as equações:

$$\delta^{18}\text{O amostra} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) \text{ amostra}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) \text{ padrão}} - 1 \right] * 1000 \text{ VSMOW}$$

$$\delta^2\text{H amostra} = \left[\frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right) \text{ amostra}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right) \text{ padrão}} - 1 \right] * 1000 \text{ VSMOW}$$

Assim sendo, um $\delta^{18}\text{O} = + 10\text{‰}$ significa que a amostra tem 10‰, ou 1% mais ^{18}O , que o padrão, ou está enriquecida em 10‰, ou ainda é considerada pesada isotopicamente em relação ao padrão. O mesmo raciocínio é feito para valores negativos.

Os isótopos ambientais radioactivos assumem também uma grande importância em hidrogeologia. Segundo Clark e Fritz (1997), os isótopos radioactivos mais usados em hidrogeologia são: ^{14}C , ^3H , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{85}Kr , ^{81}Kr , ^{129}I , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{234}U e ^{238}U (Quadro 13).

Quadro 13 – Isótopos ambientais radioactivos (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

| <i>Isótopos</i> | <i>Meia-Vida (anos)</i> | <i>Modo de decaimento</i> | <i>Fontes Principais dos isótopos</i> |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| ^3H | 12.43 | β^- | Cosmogénico, testes nucleares |
| ^{14}C | 5730 | β^- | Cosmogénico, teste de armas, reactores nucleares |
| ^{36}Cl | 301,000 | β^- | Cosmogénico e subsuperficial |
| ^{39}Ar | 269 | β^- | Cosmogénico e subsuperficial |
| ^{85}Kr | 10.72 | β^- | Processamento de combustível nuclear |
| ^{81}Kr | 210,000 | c.e. | Cosmogénico e subsuperficial |
| ^{129}I | 1.6×10^7 | β^- | Cosmogénico, teste de armas, reactores nucleares |
| ^{222}Rn | 3.8 Dias | α | “Filho” de ^{226}Ra na série de decaimento do ^{238}U |
| ^{226}Ra | 1600 | α | “Filho” de ^{230}Th na série de decaimento do ^{238}U |
| ^{230}Th | 75,400 | α | “Filho” de ^{234}U na série de decaimento do ^{238}U |
| ^{234}U | 246,000 | α | “Filho” de ^{234}Pa na série de decaimento do ^{238}U |
| ^{238}U | 4.47×10^9 | α | Primordial |

β^- Emissão Beta.

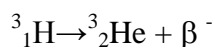
α Emissão Alfa.

Ce Captura de electrões.

O radiocarbono (^{14}C) e o trítio (^3H) são bastante usados na datação de águas subterrâneas, devido aos seus tempos de meia vida compatíveis com o tempo de circulação das águas subterrâneas e também às quantidades mensuráveis destes isótopos nas águas. De facto, o trítio é o único radioisótopo que permite datar a água directamente, pois o hidrogénio é um elemento constituinte da molécula de água. Outros isótopos radioactivos que podem ser utilizados no processo de datação ocorrem na água como substâncias dissolvidas, cuja abundância está controlada por processos físico-químicos e biológicos (Lima, 2010).

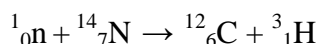
Como se observa no Quadro 13, o tempo de semi-vida do trítio é de 12,43. No entanto, num estudo mais recente, Lucas e Unterweger (2000) propõem um tempo de semi-vida de $4500 \text{ dias} \pm 8 \text{ dias}$, ou seja, cerca de 12,32 anos, sendo ligeiramente

inferior ao referido anteriormente. No processo de decaimento radioactivo, o trítio dá origem a um núcleo de hélio por emissão beta (Clark e Fritz, 1997):



A concentração de trítio é geralmente expressa em unidades de trítio (UT). Uma unidade de trítio corresponde a um átomo de trítio por 10^8 átomos de hidrogénio. Para um litro de água, 1 UT é equivalente a 0.12 Bq (1 Becquerel = 1 desintegração por segundo), ou 3.2 pCi/l (1 pCi é 10^{-12} Curies, e um Curie é a radioactividade de um grama de ${}^{226}\text{Ra}$; 1 Curie = 3.7×10^{10} Bq). As águas subterrâneas normalmente têm valores inferiores a 10 UT. Apenas muito raramente têm mais que 50 UT (Clark e Fritz, 1997).

O trítio é produzido naturalmente pela interacção da radiação cósmica (neutrão) com os gases atmosféricos (azoto) através da reacção (Clark e Fritz, 1997):



Uma vez formado, o trítio vai-se combinar com o oxigénio, originando moléculas de água, segundo a reacção (Clark e Fritz, 1997):



Em condições naturais, a actividade do trítio na precipitação é muito baixa e representa um equilíbrio secular entre a produção natural e o somatório do decaimento na atmosfera e as perdas para rios e oceanos. As taxas de produção de trítio e a sua actividade na precipitação dependem da latitude geomagnética. Em altas latitudes, a actividade do trítio é mais elevada. No entanto, em latitudes intermédias, a actividade do trítio na precipitação, resultante de processos naturais, é inferior a 10 UT. Na generalidade situa-se em torno de 5 UT (Lima, 2010).

Em 1951, com o início dos testes nucleares levados a cabo pelo Reino Unido, pelos Estados Unidos e pela ex-URSS, as quantidades de radioisótopos, e nomeadamente de trítio, aumentaram bruscamente (Figura 15). Este incremento enorme de trítio na atmosfera tornou-o num padrão na definição de água “moderna”, considerando-se

“moderna” toda a água subterrânea cuja recarga ocorreu após 1951 (Clark e Fritz, 1997).

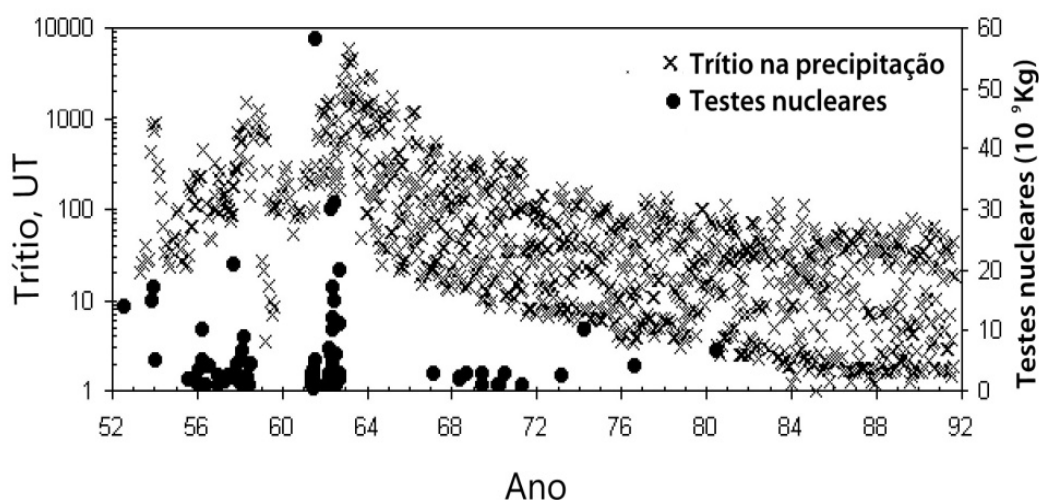
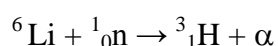


Figura 15 – Variação da concentração de trítio na precipitação atmosférica entre 1952 e 1992 na América do Norte e Europa (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

Entre 1967 e 1976, a China e a França realizaram testes nucleares, mas as quantidades de radioisótopos libertadas foram bastante inferiores, pelo que não tiveram o mesmo impacto nos níveis de trítio na precipitação. Esta contaminação de isótopos radioactivos desde os primeiros testes nucleares manteve-se por mais de quatro décadas, tendo provavelmente atingido nos dias de hoje níveis equivalentes à época anterior aos ensaios nucleares (Lima, 2010).

Não obstante a produção de trítio por via dos ensaios nucleares, também há produção de trítio de origem antrópica nos núcleos dos reactores em centrais nucleares mas, em condições de normal funcionamento, as quantidades libertadas na atmosfera não são muito significativas, sendo comparadas às libertadas em pequenos ensaios nucleares (Clark e Fritz, 1997).

Como vimos anteriormente, a formação de trítio pode ter várias origens. Porém, naturalmente, não é só pela emissão de neutrões de origem cósmica que se origina trítio, mas também devido ao fluxo de neutrões no meio subterrâneo, devido à fissão nuclear espontânea do urânio e do tório. Assim, em rochas com quantidades apreciáveis de lítio, estes neutrões promovem a formação de trítio, através da cisão do ${}^6\text{Li}$, com emissão de partículas alfa, como mostra a seguinte reacção (Clark e Fritz, 1997):



O trítio formado por este processo designa-se por geogénico. Este pode ser incorporado directamente nas águas subterrâneas, onde a sua concentração dependerá essencialmente do teor de lítio das rochas. Contudo, dado o curto tempo de semi-vida e a baixa produção, a actividade de trítio geogénico nas águas subterrâneas é, normalmente, insignificante, embora em áreas com determinadas especificidades geológicas possam ocorrer níveis bastante elevados, nomeadamente alguns depósitos uraníferos, onde a actividade do trítio pode ser superior a 250 UT (Clark e Fritz, 1997). Assim sendo, pode-se admitir que a presença de trítio nas águas subterrâneas se deve quase exclusivamente a processos cosmogénicos e termonucleares. Por conseguinte, uma água infiltrada antes do primeiro grande teste nuclear em 1952 deverá ter uma actividade de trítio praticamente nula. Com efeito se admitirmos uma concentração de trítio na precipitação de 10 UT, e que a água se infiltrou no final de 1951, hoje a actividade de trítio seria ligeiramente inferior a 0,4 UT, ou seja, seria indetectável pelas técnicas analíticas comuns. Podemos então afirmar que uma água com uma actividade de trítio inferior a 0,4 UT será uma água que se infiltrou antes de 1952.

Prontamente, considerando o atrás exposto, uma água com uma actividade de trítio superior a este valor terá uma recarga após 1952 e será, por isso, considerada uma água “moderna”. Como tal, a datação baseada na actividade de trítio será de carácter qualitativo, não sendo possível efectuar interpretações relativamente ao tempo absoluto de residência da água no meio subterrâneo (Clark e Fritz, 1997).

As águas subterrâneas não minerais da região do Minho apresentam uma actividade média de trítio de 6,5 UT (Lima, 2010).

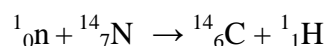
Como se pode perceber, pelas razões enumeradas acima, torna-se difícil estimar a idade das águas apenas pela análise do trítio, principalmente para águas antigas, sendo por isso essencial o estudo de outros radioisótopos. Neste sentido, o radiocarbono (^{14}C) é um dos mais usados na estimativa de idade das águas subterrâneas.

O carbono não faz parte da molécula de água, mas está presente em todas as águas, sendo um dos seus componentes principais dissolvidos, quer sob a forma inorgânica (CID), quer sob a forma orgânica (COD) (Lima, 2010).

O tempo de meia vida deste radioisótopo é de 5 730 anos, sendo por isso utilizado para datar paleoáguas, isto é, águas com tempo de residência no meio subterrâneo na

ordem dos milhares de anos, não ultrapassando os 30 000 anos, devido ao limite de detecção e precisão analítica.

O radiocarbono, assim como o trítio, é produzido através da radiação cósmica, como ilustra a seguinte reacção (Clark e Fritz, 1997):



Este radiocarbono oxida para dióxido de carbono (${}^{14}\text{CO}_2$), misturando-se com os gases atmosféricos. Uma vez na atmosfera, o dióxido de carbono irá dissolver-se nos oceanos, nas águas superficiais, nas águas subterrâneas ou poderá ser incorporado nos tecidos vegetais durante a fotossíntese (Lima, 2010). Desta forma, a actividade do ${}^{14}\text{C}$ nas águas subterrâneas é análoga à do dióxido de carbono atmosférico (Mazor, 1991).

Um dos problemas relacionados com a datação do radiocarbono prende-se com a quantidade inicial, pois a produção de radiocarbono está dependente do fluxo de neutrões secundários originados por radiação cósmica, o que faz com que ocorram variações ao longo do tempo. Por exemplo, durante o Holocénico, a variação do radiocarbono é superior a 10% (Clark e Fritz, 1997).

Além das variações naturais, a actividade de radiocarbono na atmosfera apresenta variações devido a factores antrópicos. No último século, devido à utilização de combustíveis fósseis, ocorreu uma diluição de cerca de 25% na actividade do ${}^{14}\text{C}$, já que o CO_2 resultante da combustão não apresenta radiocarbono. Na mesma linha do trítio, os testes nucleares a partir de 1951 fizeram com que a actividade de ${}^{14}\text{C}$ aumentasse bruscamente na atmosfera, sendo que em 1964 a concentração atmosférica no hemisfério norte quase duplicou (Clark e Fritz, 1997). Estes efeitos não são, como é previsível, relevantes ao nível das paleoáguas, tendo apenas repercussões ao nível de sistemas hidrogeológicos recentes (Lima, 2010).

A produção cósmica de ${}^{14}\text{C}$ na atmosfera é essencialmente compensada com o seu decaimento radioactivo e pela incorporação de carbono na formação de carbonatos marinhos, dando origem a um “equilíbrio secular” bastante consistente para períodos de tempo relativamente curtos, da ordem das dezenas ou centenas de anos (Clark e Fritz, 1997). Este equilíbrio mantém uma actividade de ${}^{14}\text{CO}_2$ na atmosfera aproximadamente de 13,56 desintegrações por minuto por grama de carbono ou por cerca de um átomo de radiocarbono por 10^{12} átomos de carbono estável.

A actividade do radiocarbono é referida em relação a um padrão internacional (ácido oxálico) intitulado “carbono moderno” (Cm), pelo que as actividades do ^{14}C medidas são expressas em percentagem de carbono moderno (pCm) (Lima, 2010). Dado que o ^{14}C sofre fraccionamento isotópico, as actividades de ^{14}C medidas devem ser normalizadas para um valor comum de $\delta^{13}\text{C}$ de -25‰. Uma vez que o factor de fraccionamento do ^{14}C é 2,3 vezes superior ao do ^{13}C , deve-se também corrigir este enriquecimento na actividade do ^{14}C (Clark e Fritz, 1997).

A datação com radiocarbono baseia-se em dois pressupostos:

- a actividade/concentração de ^{14}C deve ser inicialmente conhecida e mantém-se constante no passado;
- o sistema deverá ser fechado, ou seja, não há ganhos nem perdas de radionuclídeo parental, para além do seu decaimento radioactivo.

Os pressupostos antes enunciados são difíceis de satisfazer, pois ao longo do percurso subterrâneo poderá haver mistura de água, dissoluções de minerais, difusão de ^{14}C na matriz do aquífero, redução de sulfatos e metanogénese. Estes são alguns fenómenos que podem interferir na datação por ^{14}C e merecem algum cuidado por parte dos investigadores (Clark e Fritz, 1997).

Outros isótopos radioactivos podem ser utilizados na datação de águas, mas com maiores dificuldades, já que podem não existir nas águas em quantidades mensuráveis e a sua medição pode ser difícil.

O ^{36}Cl e o ^{129}I são produzidos pela radiação cósmica na atmosfera superior, tal como o trítio e o radiocarbono, mas também foram produzidos devido aos testes nucleares. Estes entram no ciclo hidrológico como partículas radioactivas na precipitação. Os seus tempos de meia-vida são enormes e, portanto, vão permitir datar águas subterrâneas antigas (Clark e Fritz, 1997).

O ^{39}Ar tem um tempo de meia-vida de 269 anos, situando-se assim entre o trítio e o radiocarbono. É produzido por radiação cósmica e entra no ciclo hidrológico como gás nobre (Clark e Fritz, 1997).

O Cripção tem dois isótopos radioactivos com interesse em hidrogeologia, designadamente o ^{85}Kr e o ^{81}Kr com tempos de meia vida de 10,46 anos e 210 000 anos,

respectivamente. Assim, o ^{81}Kr tem interesse no reconhecimento de águas subterrâneas muito “velhas”, enquanto o ^{85}Kr tem um tempo de meia vida semelhante ao do trítio (Clark e Fritz, 1997). Infelizmente não são facilmente medidos e, portanto, a sua acção está francamente limitada.

5.1.4- Isótopos na precipitação

Os isótopos de hidrogénio e oxigénio da água são amplamente utilizados como traçadores nos processos hidrogeológicos, como a precipitação, a recarga de aquíferos e a interacção de águas subterrâneas e superficiais, porque são afectados por processos meteorológicos que fornecem uma impressão digital característica da proveniência da água. Esta impressão digital é fundamental para investigar a origem das águas subterrâneas (Clark e Fritz, 1997).

A precipitação assume-se como essencial na recarga dos aquíferos, pois será deste fenómeno que directa ou indirectamente a recarga é feita. Em inúmeros trabalhos hidrogeológicos, o conhecimento da composição isotópica da precipitação é essencial e é normalmente o ponto de partida do estudo da componente subterrânea do ciclo hidrológico. Daí a necessidade de se conhecerem as assinaturas isotópicas dos hidrometeoros, bem como a sua distribuição espacial e temporal.

5.1.4.1- Rectas meteóricas

Após anos de medições isotópicas em variados pontos do globo, Clark e Fritz (1997), com dados de Rozansky *et al.* (1993), definiram uma “recta meteórica global” (GMWL), de acordo com a equação de mínimos quadrados (Figura 16):

$$\delta^2\text{H} = 8,13 \delta^{18}\text{O} + 10,8\text{‰ VSMOW}$$

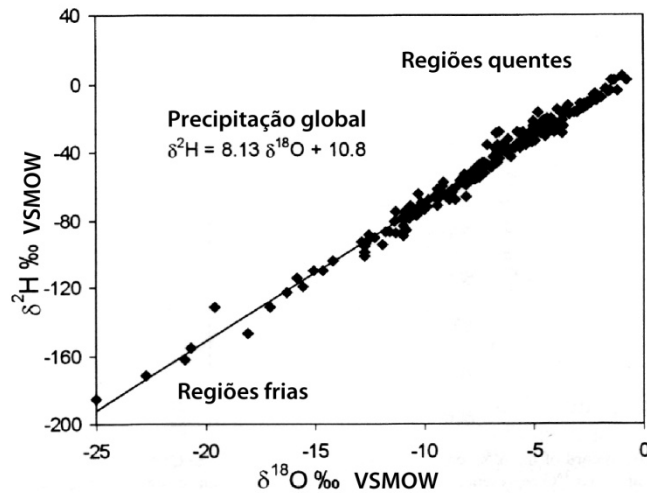


Figura 16 – Relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na precipitação global. Valores anuais medidos nas estações da IAEA (Recta meteórica global, GMWL) (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

Com base nos dados isotópicos de precipitação entre 1961 e 2000, Gourcy *et al.* (2007) referem que a média aritmética (não ponderada) dos isótopos estáveis na precipitação medida em cerca de 410 estações pode ser descrita pela equação:

$$\delta^2\text{H} = 8,07 (\pm 0,02) \delta^{18}\text{O} + 9,9 (\pm 0,1) \quad (R^2=0,98)$$

A média ponderada com base na quantidade de precipitação foi calculada considerando apenas os anos em que mais de 70% da precipitação foi analisada por um dado isótopo e pelo menos um ano de observação estava disponível. A correlação entre a média ponderada é (Gourcy *et al.*, 2007):

$$\delta^2\text{H} = 8,14 (\pm 0,02) \delta^{18}\text{O} + 10,9 (\pm 0,2) \quad (R^2=0,98)$$

Esta equação é muito semelhante à da recta meteórica global de Clark e Fritz (1997).

Oliveira e Lima (2010) definiram uma “recta meteórica regional” (RMWL) para a zona noroeste da Península Ibérica com base na composição isotópica da precipitação. Na projecção dos valores de $\delta^2\text{H}$ em função dos de $\delta^{18}\text{O}$, verificaram a existência de uma relação linear entre os dois parâmetros (Figura 17). A recta de regressão de mínimos quadrados tem a equação $\delta^2\text{H} = 7,69 \delta^{18}\text{O} + 8,96$, com um declive e excesso de deutério muito próximos da recta meteórica global.

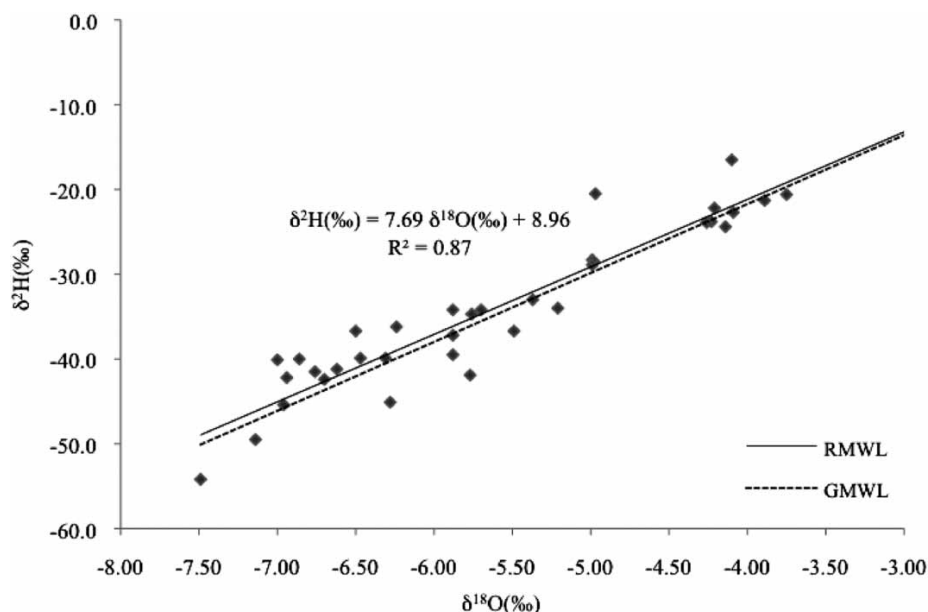


Figura 17 – Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação do noroeste da Península Ibérica. (RMWL – Recta Meteorica Regional; GMWL – Recta Meteorica Global). Extraído de Oliveira e Lima (2010).

A equação da recta meteórica regional cai no intervalo definido pelo nível de confiança de 95% da linha da recta meteórica global (Oliveira e Lima, 2010). No entanto, esta equação (RMWL) mostra uma inclinação inferior a oito, o que pode indicar condições de evaporação (Onac *et al.*, 2008). As variações das rectas meteóricas regionais ou locais diferem da recta meteórica global devido a variações climáticas e parâmetros geográficos (Clark e Fritz, 1997).

5.1.4.2- Fraccionamento isotópico

O fraccionamento isotópico induzido pela evaporação da água do mar ou de outros locais e a condensação durante a formação de nuvens faz com que exista variação espacial na composição dos isótopos estáveis na precipitação. O vapor marinho é transportado para latitudes e altitudes mais elevadas, onde o vapor arrefece e se condensa. Portanto, parte da evaporação dos oceanos é trazida para o continente onde precipita. Comparado com a água do oceano, as águas da precipitação estão empobrecidas nas espécies isotópicas pesadas. A principal razão para o empobrecimento é o efeito de destilação de Rayleigh. O grau de “empobrecimento” está fenomenologicamente relacionado com vários parâmetros geográficos, como a latitude, altitude, distância à costa, entre outros (Gat *et al.*, 2001).

A evaporação das massas de água oceânicas origina um fraccionamento isotópico, uma vez que as moléculas mais leves são mais voláteis, daí resultando um vapor de água empobrecido em isótopos pesados. Desta forma, este vapor apresenta um valor negativo de $\delta^{18}\text{O}$ em relação ao padrão VSMOW, ou seja, em relação à própria água do mar. Durante a condensação do vapor de água verifica-se o fenómeno oposto, já que as moléculas mais pesadas, portanto menos voláteis, condensam mais facilmente. As primeiras precipitações são, por isso, mais “pesadas”, ficando o vapor de água remanescente ainda mais “leve”. A sucessão de ciclos de condensação/precipitação vai tornando as massas de ar progressivamente mais “leves” (Figura 18).

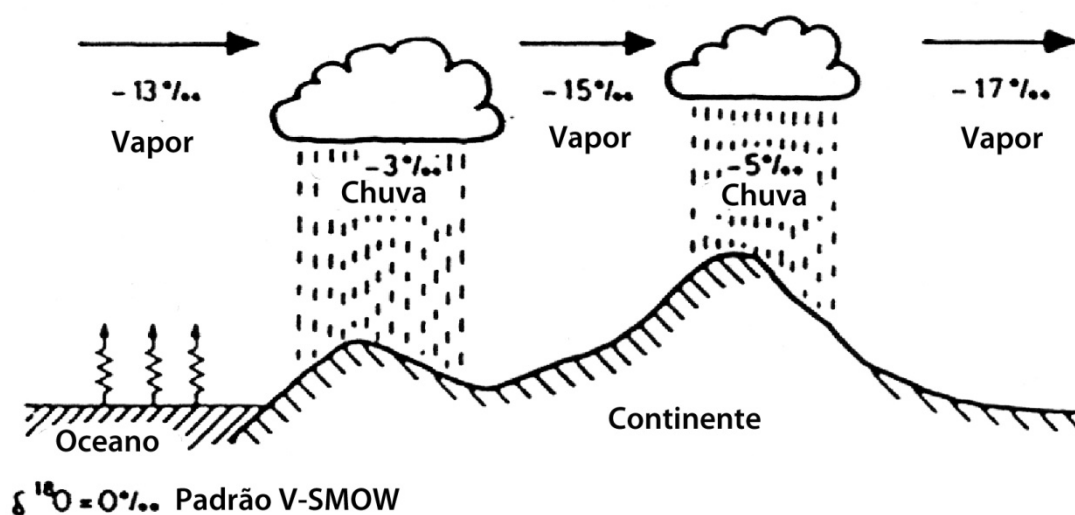


Figura 18 – Representação esquemática do fraccionamento isotópico ($\delta^{18}\text{O}$) em diversas etapas do ciclo hidrológico (adaptado de Hoefs, 1997).

Assim, à medida que se caminha para o interior do continente, a precipitação tende a ser progressivamente mais “leve”, ou seja, empobrecida em isótopos pesados. Porém, existem factores que vão contribuir para um aumento ou diminuição desse mesmo fraccionamento.

A) Efeito continental

O efeito continental traduz-se na evolução espacial da composição isotópica das massas de ar húmidas atmosféricas. Durante a condensação há um esvaziamento do reservatório de vapor e, conseqüentemente, uma diminuição dos isótopos pesados na fase gasosa, verificando-se o oposto na fase líquida, a qual fica enriquecida em isótopos pesados em relação à massa de ar húmida original e em relação à massa de vapor

remanescente. No decurso da progressão das massas de ar em direcção aos continentes, juntamente com os sucessivos fenómenos de precipitação, as nuvens tornam-se progressivamente mais leves, de acordo com o modelo de destilação de Rayleigh (Drever, 1988). O efeito continental é frequentemente mascarado por outros factores, como a temperatura e a altitude (Mazor, 1991).

A Figura 19 ilustra a evolução do conteúdo em $\delta^{18}\text{O}$ desde a costa europeia (Irlanda), até aos montes Urais no interior do continente (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

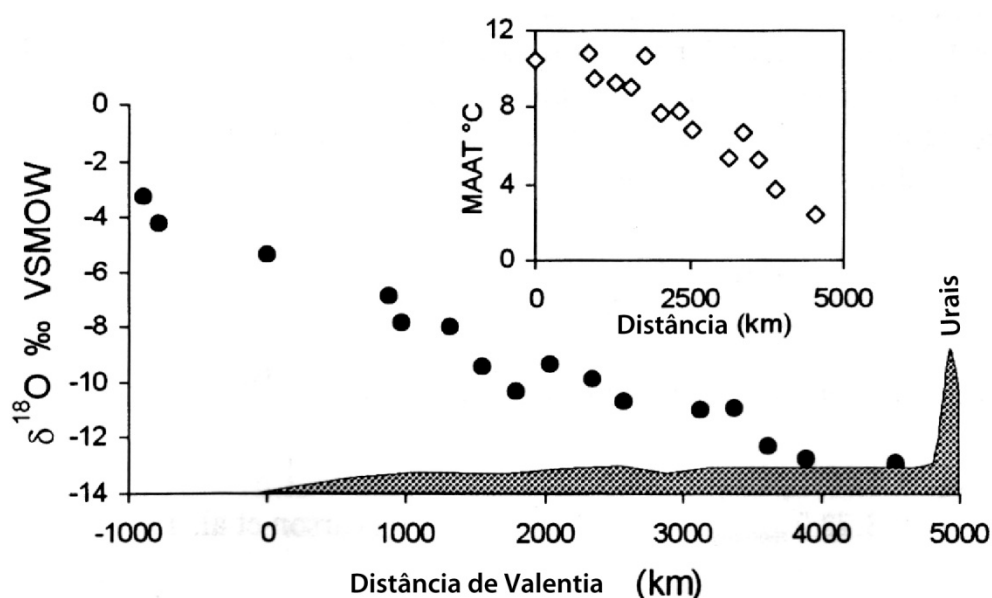


Figura 19 – Evolução dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação ao longo da margem europeia desde a costa marítima atravessando Valentia até aos montes Urais e correlação da temperatura média anual do ar (MAAT) com a distância à costa (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

Como se constata, à medida que se caminha em direcção ao continente, o conteúdo em $\delta^{18}\text{O}$ fica cada vez mais negativo, ou seja, empobrecido em isótopos pesados. Podemos também observar uma correlação quase linear entre o empobrecimento do conteúdo em isótopos pesados e a temperatura média atmosférica. De facto, à medida que diminui a temperatura, as moléculas de água vão-se condensar mais rapidamente, fazendo com que haja um esvaziamento contínuo em isótopos pesados. O efeito continental é de grande importância em estudos hidrogeológicos para a definição de modelos de circulação, incluindo a delimitação de áreas mais prováveis de recarga aquífera (Lima, 2001).

Lima (2001) obteve boas correlações entre os teores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ e a distância ao litoral no noroeste de Portugal, tendo definido gradientes de -0,4‰ e 3,0‰ de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente, por cada 10 km de afastamento em relação ao litoral (Figuras 20 e 21).

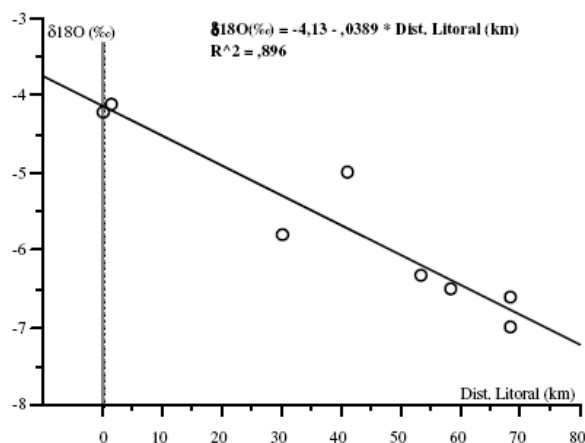


Figura 20 – Variação dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ em função da distância ao litoral (extraído de Lima, 2001).

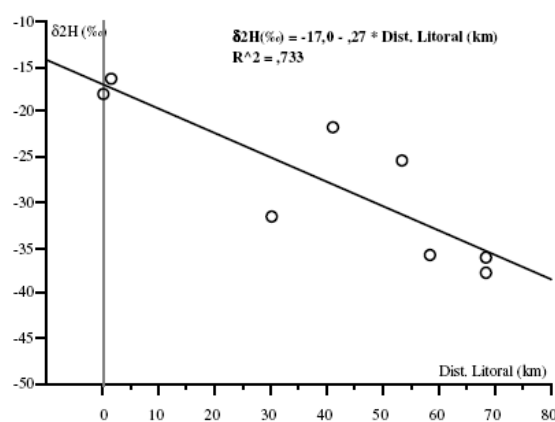


Figura 21 – Variação dos teores de $\delta^2\text{H}$ em função da distância ao litoral (extraído de Lima, 2001).

Por sua vez, Oliveira e Lima (2010) definem um de gradiente de 0,096‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 10 km de distância da costa no sector noroeste da Península Ibérica.

B) Efeito de altitude

A altitude é uma variável determinante na composição isotópica da precipitação. A distribuição dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ é influenciada pela topografia dos continentes. As massas de ar, à medida que se dirigem para o continente, ao encontrarem uma elevação

vão ser obrigadas a fazer um percurso ascendente. O aumento da altitude, aliado à diminuição da temperatura em regiões montanhosas, leva à condensação das partículas de vapor, fazendo com que haja precipitação. Ao haver precipitação, o conteúdo em isótopos pesados diminui com maior rapidez do que no simples efeito continental (Figura 22). Geralmente, o esgotamento dos isótopos pesados de hidrogénio e oxigénio na precipitação com altitude varia de cerca de -0,15‰ e -0,50‰ por 100 m para $\delta^{18}\text{O}$ e -1 a -4‰ por 100 m para $\delta^2\text{H}$ (Clark e Fritz, 1997).

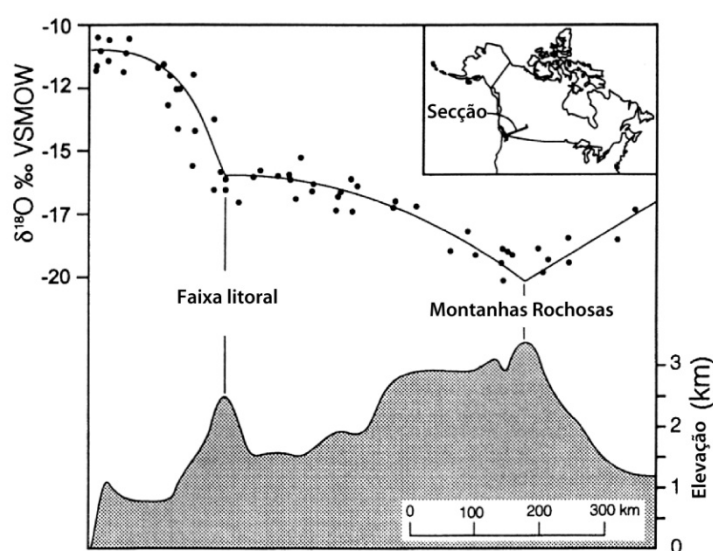


Figura 22 – Evolução do conteúdo isotópico ($\delta^{18}\text{O}$) na precipitação na margem continental da cordilheira canadiana, desde o oceano Pacífico até às planícies do interior de Alberta (linha da secção mostrada em cima). Adaptado de Clark e Fritz (1997).

Na Figura 22 podemos observar dois efeitos que se sobrepõem. Primeiro, observa-se que nos picos de maior altitude há uma acentuada diminuição de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação, devendo-se à sobreposição dos efeitos de altitude e continental. Segundo, desde a passagem das massas de ar na primeira elevação (faixa litoral), até ao segundo pico de maior altitude (montanhas rochosas), pode-se observar a diminuição de $\delta^{18}\text{O}$ por simples efeito continental.

Lima (2001) mostra este efeito com um conjunto de dados isotópicos que abrange uma amplitude altimétrica desde o nível do mar até aos 1 500 metros no noroeste de Portugal. O efeito da altitude na composição isotópica da precipitação regional mostra um decréscimo de 0,20‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de aumento de cota. O gradiente em relação ao deutério traduz-se por uma diminuição de 1,53‰ em função do mesmo incremento altimétrico (Figuras 23 e 24).

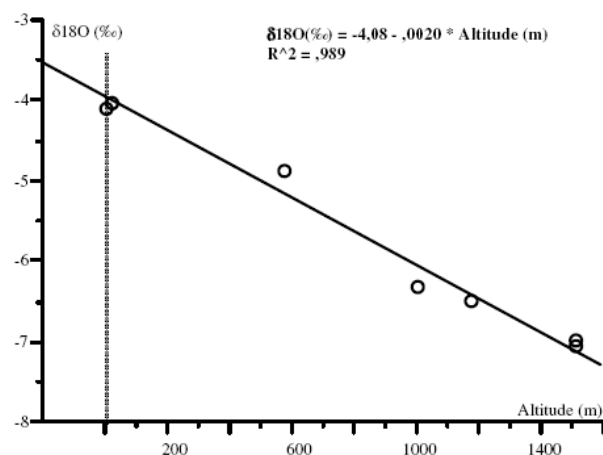


Figura 23 – Variação dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ em função da altitude (extraído de Lima, 2001).

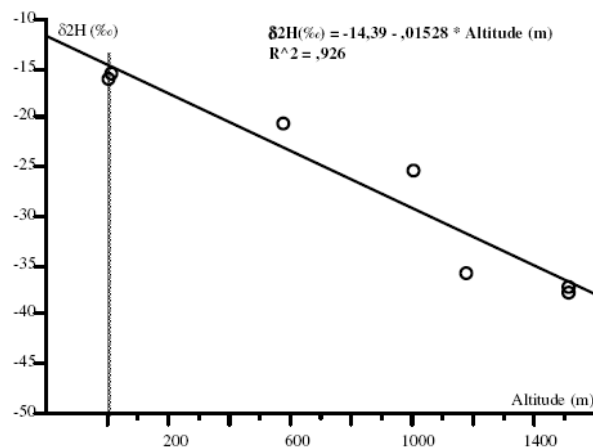


Figura 24 - Variação dos teores de $\delta^2\text{H}$ em função da altitude (extraído de Lima, 2001).

Oliveira e Lima (2007) definiram para o noroeste da Península Ibérica um gradiente altimétrico de $-0,2\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de incremento na elevação. Os mesmos autores, num estudo mais recente (Oliveira e Lima, 2010), determinaram um gradiente isotópico de $-0,17\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de incremento na altitude (linha A, Figura 25).

No entanto, os autores verificaram que este valor é o resultado de duas situações distintas. Assim, o esgotamento do isótopo pesado até 1 000 m de altitude (linha B, Figura 25) é mais íngreme que a média, levando a um efeito da altitude no empobrecimento de isótopo pesado de $0,29\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de altitude. Por outro lado, nas altitudes superiores a 1 000 m, a composição isotópica da precipitação torna-se praticamente independente da altitude definindo-se um gradiente de $-0,05\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de altitude (linha C, Figura 25).

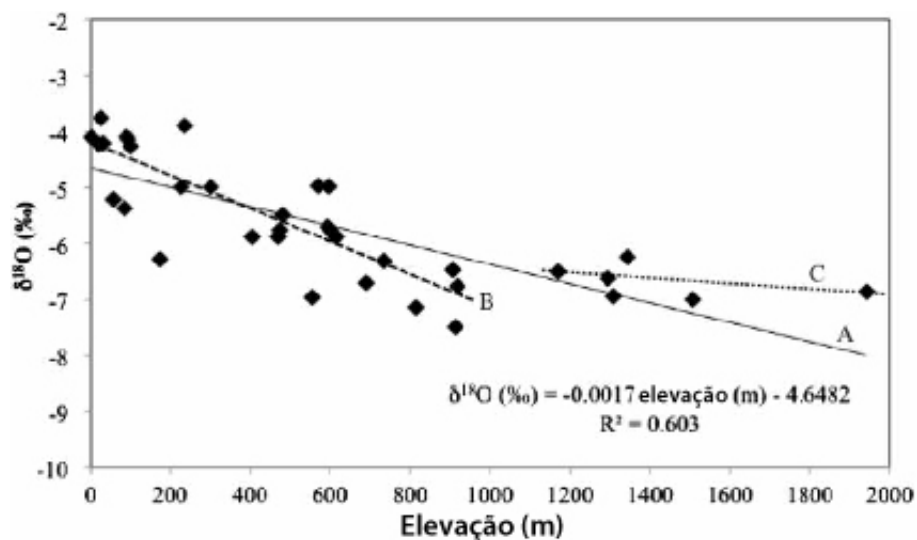


Figura 25 - Relação entre altitude e valores de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação na Península Ibérica. Linha (A) representa a média de todos os valores para a área de estudo; linha tracejada (B) mostra o gradiente entre 0 e 1 000 m de altitude; linha pontilhada (C) mostra o gradiente para as estações acima de 1 000 m de altitude (adaptado de Oliveira e Lima, 2010).

Na Península Ibérica, o efeito de altitude, aliado ao efeito continental, traduz-se num empobrecimento da precipitação em isótopos pesados à medida que se caminha para o interior (Figura 26). Na mesma figura, a distribuição dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ na região do Minho mostra, no sentido geral O-E, uma diminuição dos teores de isótopos pesados, acentuando-se o gradiente no sistema montanhoso da Peneda – Gerês, sendo o factor altitude o principal responsável por esta diminuição (Lima, 2001).

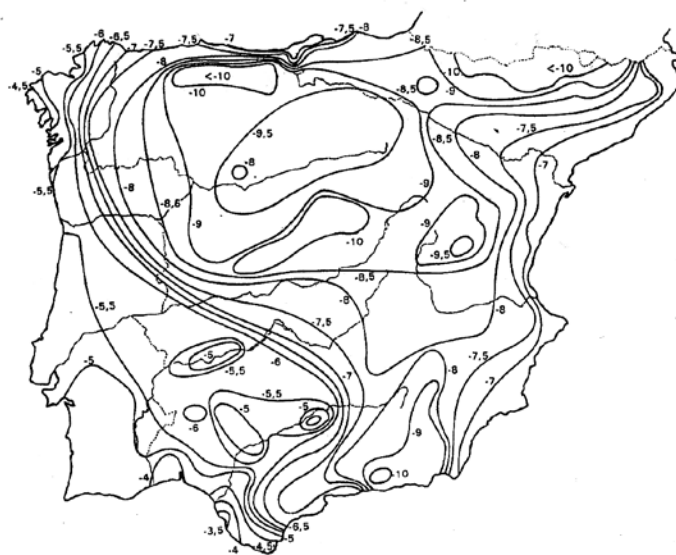


Figura 26 – Mapa de isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) na precipitação da Península Ibérica (adaptado de Bedmar, 1994).

C) Efeito de latitude

Abordando o factor latitude, temos que falar directamente da temperatura, pois é uma importante condicionante que interessa relacionar com a latitude, sendo que, quanto maior a temperatura da região, maior é a quantidade de isótopos pesados que vai evaporar, e mais se aproximam do zero os valores isotópicos em relação ao padrão VSMOW. Nas regiões onde são atingidas temperaturas mais elevadas, as nuvens irão concentrar maiores conteúdos de isótopos pesados.

Na observação do mapa global de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação (Figura 27), é evidente a diminuição nos valores $\delta^{18}\text{O}$ com latitude crescente. Na Península Ibérica, o gradiente latitudinal é muito baixo, provavelmente devido à influência do Oceano Atlântico, aumentando para leste em toda a Europa (Oliveira e Lima, 2010). Para as estações na Europa continental, o gradiente é de $-0,6\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ por grau de latitude (Clark e Fritz, 1997).

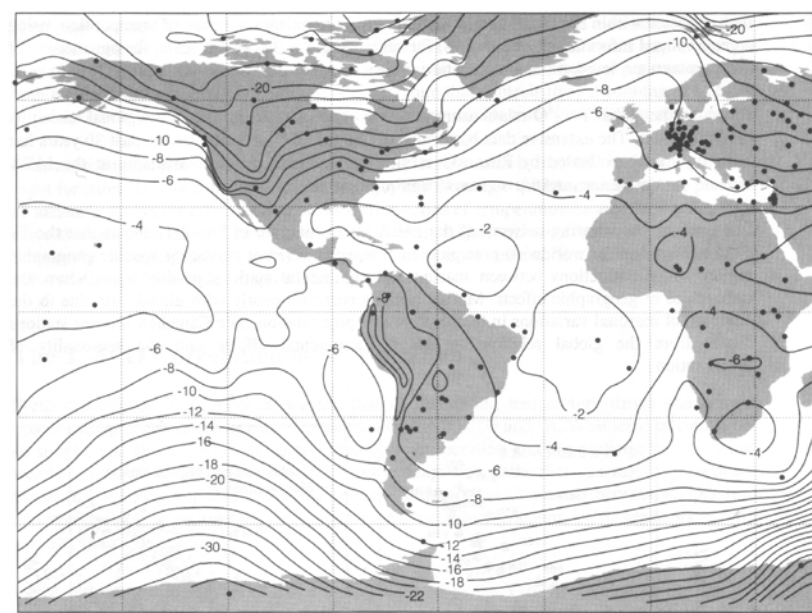


Figura 27 – Mapa global de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação (extraído de Clark e Fritz, 1997).

Oliveira e Lima (2007) chegam a uma diminuição de $0,6\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ por grau de latitude no noroeste da Península Ibérica. Os mesmos autores, num estudo mais recente (Oliveira e Lima, 2010), na mesma região, mostram um gradiente latitudinal de $-0,55\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por grau, entre 41° e 44° de latitude norte (Figura 28). Este gradiente é

semelhante ao valor europeu, embora os autores refiram que o pequeno número de amostras possa pôr em causa este valor. No entanto, estes gradientes estão de acordo com os apresentados por Clark e Fritz (1997) em estações europeias.

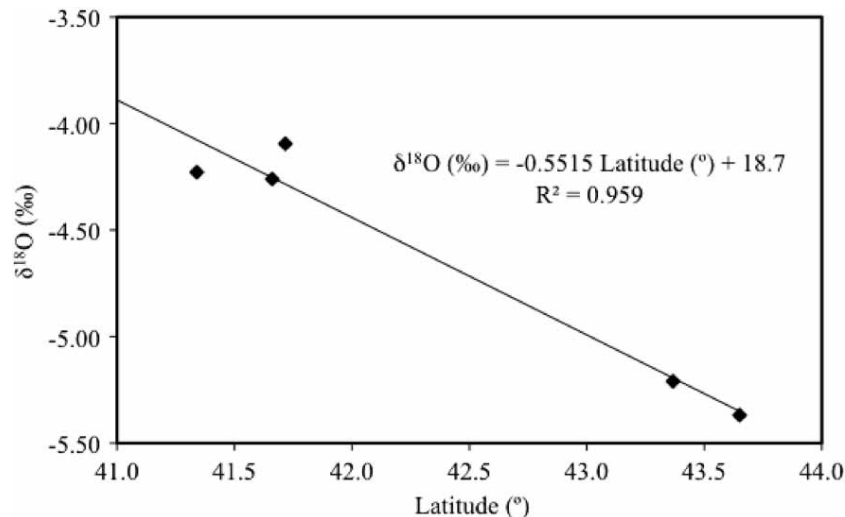


Figura 28 – Diagrama de dispersão dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de latitude para o noroeste da Península Ibérica (extraído de Oliveira e Lima, 2010).

D) Efeito sazonal

Nas regiões onde ocorre uma grande amplitude de térmica o conteúdo isotópico da precipitação pode apresentar efeitos sazonais significativos. Zonas do globo onde a variação de temperaturas é menor, terão um conteúdo isotópico muito mais regular durante o ano. Como podemos facilmente concluir, zonas próximas ao equador terão um conteúdo isotópico muito pouco variável ao longo do ano, quando comparadas com regiões de latitudes médias a elevadas (Figura 29).

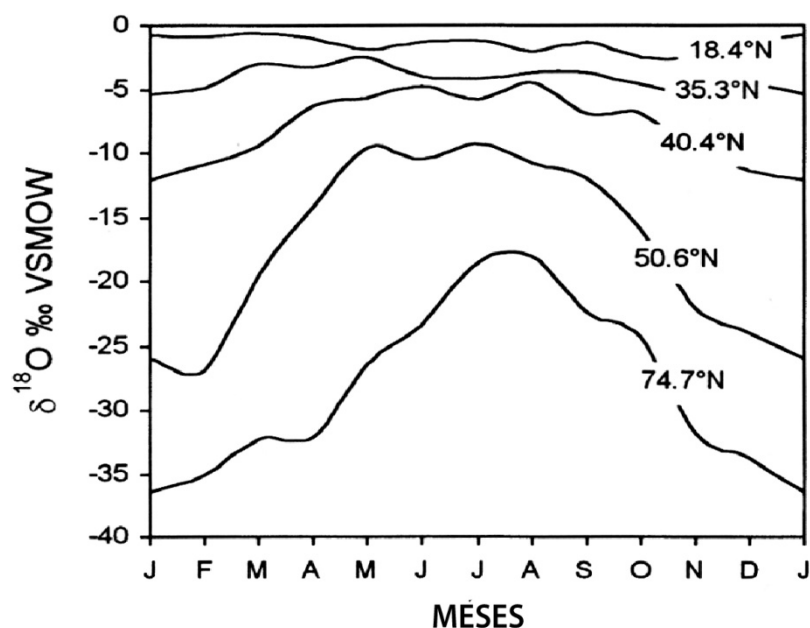


Figura 29 – Variação sazonal nos conteúdos em $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação em estações de baixas até altas latitudes na América do Norte. Dados de San Juan, Puerto Rico (18.4°N), Cape Hatteras, North Carolina (35.3°N), Coshocton, Ohio (40.4°), Gimli, Manitoba (50.6°N), e Resolute, NWT (74.7°N) (adaptado de Clark e Fritz, 1997).

Portugal continental, encontrando-se a uma latitude variável entre os 37° N e os 42° N, deverá apresentar uma variação sazonal próxima às apresentadas em Coshocton, Ohio (40.4°N) (Clark e Fritz, 1997).

E) Efeito de massa

A composição isotópica da precipitação apresenta uma grande variabilidade temporal, normalmente associada à intensidade e duração dos eventos pluviosos.

Genericamente, verifica-se um empobrecimento em isótopos pesados na precipitação associada a períodos muito pluviosos. Este comportamento explica-se pelo fraccionamento isotópico que ocorre durante o esvaziamento do reservatório atmosférico. No decurso de um evento pluvioso, a precipitação torna-se progressivamente mais leve (Adar *et al.*, 1998), pelo que a composição média da precipitação é função da duração e intensidade do evento pluvioso.

Lima (2001), no sentido de avaliar o efeito de massa na composição isotópica da precipitação no noroeste de Portugal, recorreu aos dados da estação do Porto. Estes dados referem-se ao período de Maio de 1988 a Dezembro de 1992 e foram obtidos, tal como os isotópicos, em IAEA/WMO (1998).

A Figura 30 mostra a variação da precipitação e da composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) no período antes referido.

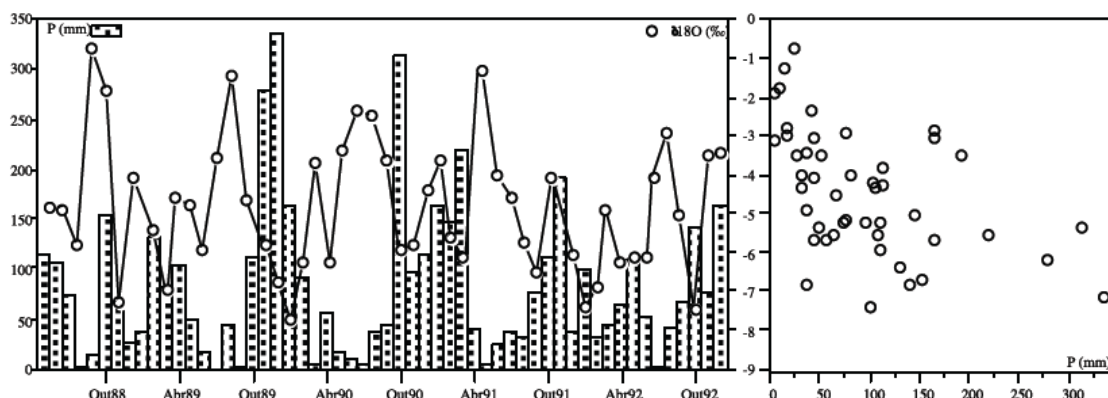


Figura 30 – Variação da quantidade de precipitação e da respectiva composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) na estação do Porto, no período de Maio de 1988 a Dezembro de 1992 (dados obtidos em IAEA/WMO, 1998, in Lima, 2001).

Como se observa, existe uma enorme dispersão dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ que, no entanto, mostram um comportamento cíclico, dependente da quantidade de precipitação. De facto, os valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$ estão associados aos meses mais pluviosos em plena estação húmida, enquanto os valores menos negativos se registam nos meses de pouca pluviosidade, no início e no fim daquela estação. Aliás, a própria projecção dos teores em $\delta^{18}\text{O}$ em função da quantidade de precipitação, mostra uma correlação negativa razoável entre estes dois parâmetros (Figura 34). O efeito de massa traduz-se por um gradiente de $-1,2\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 mm de precipitação. Em relação ao deutério, verifica-se um decréscimo de $7,2\text{‰}$ por 100 mm de precipitação (Lima, 2001). Mazor (1991) cita diminuições de $1,6\text{‰}$ e $2,2\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 mm de precipitação, sendo semelhantes aos valores obtidos por Lima (2001).

F) Excesso de deutério

O valor da ordenada na origem da recta meteórica global (regional ou local) é chamado de “excesso de deutério” e resulta essencialmente da difusividade diferencial das moléculas de água, já que a maior difusividade da molécula $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ conduz a um incremento do deutério em relação ao oxigénio “pesado” (Lima, 2010). Os valores de excesso de deutério podem ser usados para determinar a origem do vapor de água. Estes valores nas massas de ar e na precipitação estão dependentes da humidade das massas de ar na sua origem, da temperatura da superfície do oceano durante a evaporação

primária e de efeitos isotópicos cinéticos durante a evaporação (Merlivat e Jouzel, 1979).

O excesso de deutério é determinado a partir dos valores medidos de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ pela equação (Clark e Fritz, 1997):

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$$

Segundo Rozansky *et al.* (1993), as massas de ar provenientes do Oceano Atlântico tem um valor típico de excesso de deutério de 10‰, enquanto os vapores que se originam numa bacia fechada caracterizam-se por maiores valores de excesso de deutério, atingindo 25‰.

Oliveira e Lima (2010) determinaram valores de excesso de deutério da precipitação do noroeste da Península Ibérica. Estes valores situam-se no intervalo entre 4,3‰ e 19,3‰, com um valor médio de 10,7‰. Destes valores, mais de 50% das estações (19 estações) têm excesso de deutério com valores na faixa de 8‰ a 12‰ e cerca de 40% têm entre 10‰ e 12‰ (Figura 31). Contudo, os valores de excesso de deutério do noroeste da Península Ibérica estão perto da média global de 10‰.

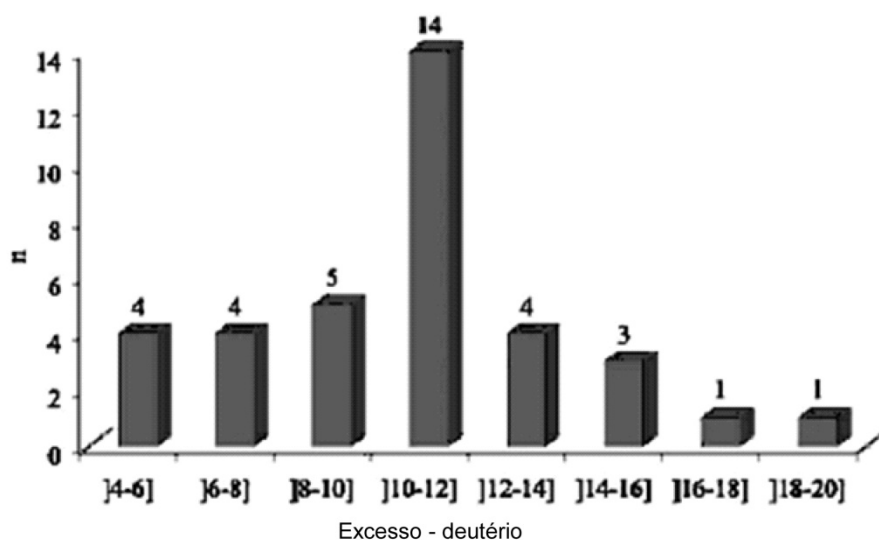


Figura 31 – Histograma dos valores de excesso de deutério na precipitação no noroeste da Península Ibérica (adaptado de Oliveira e Lima, 2010). n = número de estações.

Os valores mais baixos estão associados à alta humidade relativa (Merlivat e Jouzel, 1979), ou a amostras fraccionadas por evaporação (Kendall e Coplen, 2001). Em algumas estações, os baixos valores podem ser atribuídos à precipitação parcialmente derivada de vapor continental reciclado produzido por evaporação do Rio Douro. Nas estações geograficamente mais distanciadas do oceano, os baixos valores de excesso de deutério podem corresponder a um forte esvaziamento do reservatório atmosférico, devido à maior viagem das massas de ar do Atlântico (Froehlich *et al.*, 2008).

5.1.5- Isótopos e áreas de recarga

A área de recarga é definida pelos locais onde a água abandona o meio aéreo e passa para o meio subterrâneo, atingindo os reservatórios de água subterrânea (Lima, 2010).

Nesta problemática também é reconhecida uma grande potencialidade das técnicas isotópicas. Com o conhecimento isotópico da precipitação e o gradiente altimétrico definido, é possível inferir a elevação da precipitação que recarrega os aquíferos (Blasch e Bryson, 2007).

Oliveira e Lima (2007) estimaram a área de recarga de 24 águas minerais do noroeste da Península Ibérica com base na composição isotópica da precipitação da região, em conjunto com o conteúdo isotópico das águas minerais estudadas. Como referido previamente, aqueles autores identificaram um gradiente altimétrico mostrando uma diminuição de -0,2‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de altitude (Figura 32).

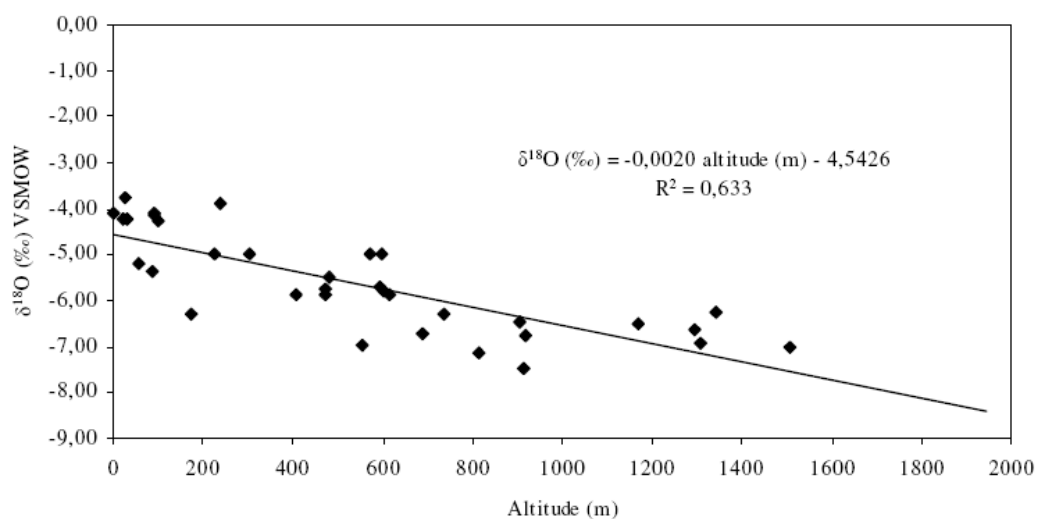


Figura 32 – Relação entre altitude (m) e $\delta^{18}\text{O}$ (‰) na precipitação do noroeste da Península Ibérica (extraído de Oliveira e Lima, 2007).

Depois de definida a recta que traduz o gradiente isotópico altimétrico regional, os autores apresentam as altitudes médias de recarga das águas estudadas (Figura 33).

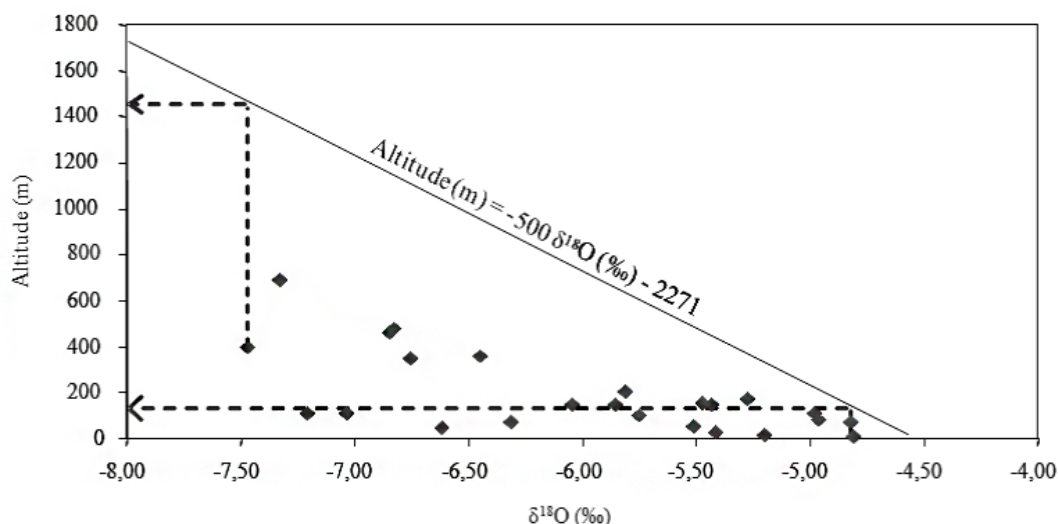


Figura 33 – Altitude média das áreas de recarga (extraído de Oliveira e Lima, 2007).

Lima e Silva (2004) concluem que as águas não minerais do noroeste de Portugal, denotam circuitos hidrogeológicos locais e as respectivas zonas de recarga mostram uma amplitude altimétrica média de 280 m relativamente às zonas de descarga. Os perímetros das áreas de recarga das ocorrências minerais da região parecem circunscrever-se aos sectores culminantes dos relevos que rodeiam as diferentes áreas de emergência. Este conhecimento é de extrema importância para a compreensão do funcionamento hidrogeológico destes sistemas hidrominerais, designadamente pelo contributo na delimitação dos respectivos perímetros de protecção. As altitudes das áreas de recarga devem ser cuidadosamente interpretadas e serem usadas em conjunto com informações adicionais a respeito hidrogeológico, estrutural e geomorfológico.

No estudo antes referido, os autores propõem que a altitude média de recarga das águas minerais de Gerês e Lobios é da ordem dos 1 300 m. Por sua vez Oliveira e Lima (2007) referem que as altitudes médias de recarga de Gerês e Lobios são de 951 m e 1 108 m, respectivamente.

5.2- Resultados e discussão

No Quadro 14 apresentam-se os resultados isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) das águas em estudo.

Quadro 14 – Resultados dos teores isotópicos das amostras de água em estudo e data de colheita (Min-Água mineral/Termal; Sup-Água superficial; Sub-Água subterrânea; E-Espanha; P-Portugal).

| Amostra | Tipo de água (País) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW | $\delta^2\text{H}$ (‰) VSMOW | Data das Colheitas |
|---------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------|
| L1 | Min (E) | -6,68 | -41,4 | 5-Jan-2010 |
| L2 | Min (E) | -7,00 | -42,2 | 7-Abr-2010 |
| L3 | Min (E) | -7,21 | -41,0 | 4-Mai-2010 |
| L4 | Min (E) | -6,70 | -44,0 | 15-Jun-2010 |
| L5 | Min (E) | -7,00 | -44,0 | 6-Jul-2010 |
| G1 | Min (P) | -6,43 | -40,2 | 5-Jan-2010 |
| G2 | Min (P) | -6,85 | -38,9 | 7-Abr-2010 |
| G3 | Min (P) | -6,76 | -39,7 | 4-Mai-2010 |
| G4 | Min (P) | -6,70 | -42,0 | 15-Jun-2010 |
| G5 | Min (P) | -6,80 | -42,0 | 6-Jul-2010 |
| RCA1 | Sub (E) | -6,48 | -39,4 | 7-Abr-2010 |
| RCA2 | Sup (E) | -7,02 | -40,2 | 7-Abr-2010 |
| RCA3 | Sup (E) | -7,09 | -41,7 | 7-Abr-2010 |
| RCA4 | Sup (E) | -6,29 | -37,0 | 7-Abr-2010 |
| RCA5 | Sub (E) | -5,92 | -36,4 | 7-Abr-2010 |
| RCA6 | Sup (E) | -6,11 | -36,0 | 7-Abr-2010 |
| RCA7 | Sub (E) | -5,99 | -37,1 | 7-Abr-2010 |
| RCA8 | Sup (E) | -6,38 | -36,1 | 7-Abr-2010 |
| RH1 | Sub (P) | -7,51 | -44,7 | 6-Abr-2010 |
| RH2 | Sup (P) | -7,64 | -44,8 | 6-Abr-2010 |
| RH3 | Sup (P) | -7,26 | -40,8 | 6-Abr-2010 |
| RH4 | Sup (P) | -7,64 | -45,6 | 6-Abr-2010 |
| RH5 | Sup (P) | -7,64 | -44,2 | 6-Abr-2010 |
| RH6 | Sup (P) | -7,64 | -44,4 | 6-Abr-2010 |
| RH7 | Sup (P) | -7,24 | -40,1 | 6-Abr-2010 |
| RH8 | Sub (P) | -7,04 | -40,8 | 6-Abr-2010 |
| RH9 | Sub (P) | -6,79 | -41,1 | 6-Abr-2010 |
| RH10 | Sup (P) | -7,32 | -42,7 | 6-Abr-2010 |
| RG11 | Sub (P) | -5,75 | -33,6 | 7-Abr-2010 |
| RG12 | Sup (P) | -6,20 | -35,9 | 7-Abr-2010 |
| RG13 | Sub (P) | -6,51 | -37,5 | 7-Abr-2010 |
| RG14 | Sup (P) | -6,37 | -36,2 | 7-Abr-2010 |
| RG15 | Sup (P) | -6,33 | -36,2 | 7-Abr-2010 |
| RG16 | Sub (P) | -6,21 | -37,6 | 7-Abr-2010 |
| RG17 | Sup (P) | -6,26 | -36,4 | 7-Abr-2010 |
| M1 | Sup (P) | -6,56 | -38,8 | 7-Abr-2010 |
| PH | Sub (P) | -6,67 | -38,4 | 7-Abr-2010 |
| B | Sup (P) | -6,47 | -38,7 | 8-Abr-2010 |

Da análise do Quadro 14, verifica-se que as águas minerais de Gerês e Lobios apresentam um valor máximo de -6,43‰ e -6,68‰ para $\delta^{18}\text{O}$, respectivamente. As mesmas águas apresentam um valor máximo de -38,9‰ e -41,0‰ para o $\delta^2\text{H}$. Quanto a valores mínimos, Gerês e Lobios apresentam, por esta ordem, valores de -6,85‰ e -7,21‰ de $\delta^{18}\text{O}$ e -42,0‰ e -44,0‰ para o $\delta^2\text{H}$. O valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ para as águas minerais é de -6,71‰ e -6,92‰ para Gerês e Lobios, respectivamente. Quanto a valores médios de deutério, Gerês e Lobios apresentam -40,55‰ e -42,52‰, respectivamente.

As águas subterrâneas não minerais portuguesas apresentam um máximo de -5,75‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e um mínimo de -7,51‰, sendo o valor médio de -6,64‰. Nos teores de deutério, as mesmas águas apresentam valores máximos de -33,6‰ e mínimos de -44,7‰, sendo o valor médio de -39,09‰. No mesmo tipo de águas em Espanha salienta-se o valor máximo de -5,92‰ e mínimo de -6,48‰ com média de -6,13‰ para o $\delta^{18}\text{O}$. Para o deutério apresentam um valor máximo de -36,4‰ e mínimo de -39,4‰, tendo um valor médio de -37,65‰.

As águas superficiais da parte portuguesa apresentam um valor máximo de -6,20‰ e um mínimo de -7,64‰ de $\delta^{18}\text{O}$, sendo a média de -6,97‰. No deutério apresentam um valor máximo de -35,9‰ e um mínimo de -45,6‰, sendo a média de -40,36‰. As águas da mesma tipologia da parte espanhola apresentam um valor máximo de -6,11‰ e um mínimo de -7,09‰ com valor médio de -6,58‰ para o $\delta^{18}\text{O}$. No que se refere a teores de deutério, apresentam um valor máximo de -36,0‰ e -41,7‰ de valor mínimo. O valor médio calculado é de -38,18‰.

Em termos regionais, salienta-se o facto das águas, tanto subterrâneas como superficiais recolhidas em Portugal, apresentarem valores mais baixos do que em Espanha, o que pode ser explicado pelas cotas mais elevadas da parte portuguesa, levando-nos a pensar que a recarga da água mineral de Lobios poderá ter um contributo das águas infiltradas na parte portuguesa.

5.2.1- Variabilidade espacial

No sentido de se tentar perceber melhor a distribuição dos valores isotópicos nas águas das estações de amostragem, apresenta-se de seguida o mapa espacial do teor isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 34).

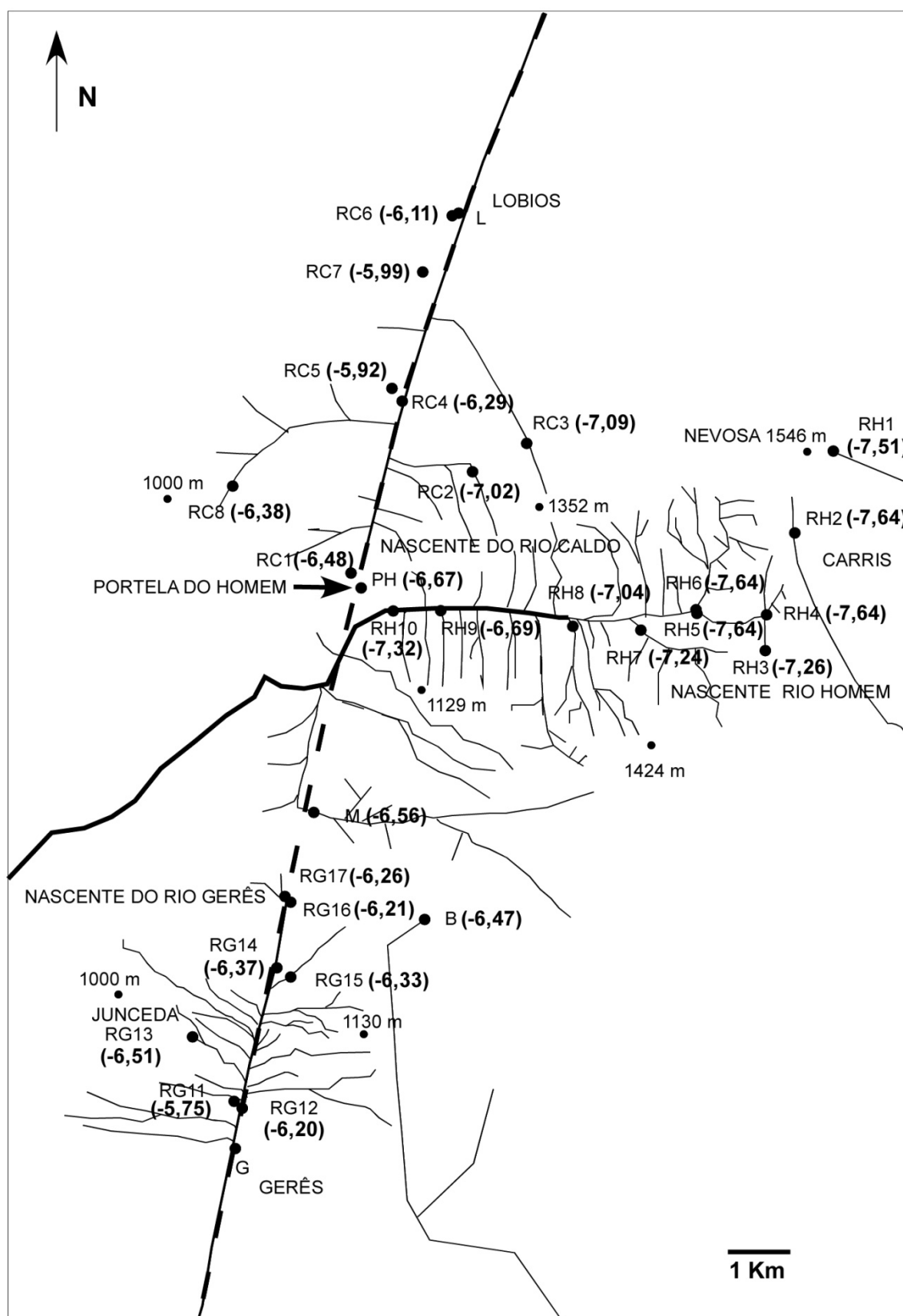


Figura 34 – Variabilidade espacial de $\delta^{18}\text{O}$ (a linha a traço descontinuo representa a falha Gerês-Lobios; as linhas a cheio representa parte da rede hidrográfica em estudo).

Como podemos observar na Figura 34 os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ são muito variáveis. Esta variação tem subjacente a grande diversidade de altitudes atingidas no

sector. Verifica-se que nas regiões de maior altitude os teores isotópicos são mais leves do que em menores altitudes. Porém, no caso das águas superficiais, uma água isotopicamente leve poderá no seu trajecto “contaminar” outra isotopicamente mais pesada a menores altitudes. Por conseguinte, é perfeitamente aceitável que ao longo de um rio que nasce a grandes altitudes o teor isotópico da água vá ficando mais pesado ao longo do seu percurso, pois para além da mistura de águas mais pesada dos rios afluentes (nascendo a menores altitudes) também estão sujeitos a fenómenos de evaporação.

Ao longo da bacia hidrográfica do Rio Homem, desde a sua nascente até à Portela do Homem (PH), encontram-se os valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) correspondendo aos pontos mais altos da área em estudo, estando a sua cota mais elevada aproximadamente a 1 545 m (Nevosa). Nos primeiros quilómetros, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ (‰) não ficam significativamente mais pesados pois, apesar de existirem inúmeros rios e ribeiros que afluem no rio homem, também estes provêm de grandes altitudes (na ordem dos 1 400 m), como acontece com as estações RH6 e RH7. Na chegada à estação RH10, observa-se a influência de vários ribeiros cujas nascentes se situam a cotas mais baixas (inferiores a 1 100 m), daí o seu teor isotópico mais pesado.

Na bacia hidrográfica do Rio Gerês, o teor isotópico $\delta^{18}\text{O}$ (‰) apresenta-se mais pesado em relação ao Rio Homem, pois nasce em altitudes mais baixas (~850 m). Durante o seu trajecto para jusante, afluem no Rio Gerês vários rios e ribeiros de altitudes à volta dos 1 000 m, nos quais foram efectuadas colheitas, nomeadamente RG13 e RG15. Os teores isotópicos destas amostras são mais leves do que as composições no próprio Rio Gerês (RG12, RG14 e RG17). De facto, este acontecimento não é de surpreender, já que nascem em maiores altitudes que o Rio Gerês.

No entanto, estes teores das águas provenientes das imediações do Rio Gerês e do próprio Rio Gerês não explicam os teores leves das águas termais. Assim, o valor mais leve encontrado nas águas termais de Gerês é de -6,85‰ de $\delta^{18}\text{O}$. Como facilmente se entende, o valor mais leve das águas termais será o mais fiável, pois ao longo do seu percurso, a água tende a ficar mais pesada, devido a vários fenómenos, nomeadamente a evaporação e a mistura de águas mais pesadas. Portanto, mediante o atrás exposto, os teores de $\delta^{18}\text{O}$ da ordem de grandeza de -6,85‰ de $\delta^{18}\text{O}$ são apenas atingidos e ultrapassados na bacia hidrográfica do Rio Homem. Porém, por si só, os teores medidos na bacia hidrográfica do Rio Homem também não são explicativos dos teores

apresentados pelas águas termais. Como tal, é necessário recorrer a uma outra explicação, que poderá passar pela mistura de água do Rio Gerês durante a ascensão da água proveniente da infiltração da bacia do Rio Homem, apresentando-se à emergência com um teor isotópico mais pesado do que os teores da bacia hidrográfica do Rio Homem mas mais leve do que os encontrados na bacia hidrográfica do Rio Gerês. Do mesmo modo, as águas termais de Lobios apresentam um teor isotópico mais leve do que o teor medido no Rio Caldo, podendo ser aplicado o modelo apresentado para a água de Gerês. Verifica-se também que as águas termais de Lobios são quase sempre mais leves que as águas de Gerês, apontando para um menor grau de mistura com águas subsuperficiais.

Em função do exposto, podemos admitir que as águas minerais de Gerês e Lobios terão, pelo menos em parte, uma zona comum de recarga, que deverá corresponder à zona de falha onde está instalado a porção inicial do Rio Homem. No entanto, estas ilações devem ser encaradas com prudência, já que partem do pressuposto que as condições climáticas actuais não diferem de modo significativo das condições climáticas aquando da infiltração das águas que actualmente emergem nas nascentes termais.

Em relação ao deutério (Figura 35), os valores isotópicos são, em termos absolutos, mais contrastantes que os valores de $\delta^{18}\text{O}$. No entanto, em termos relativos, a variabilidade espacial do deutério é idêntica ao $\delta^{18}\text{O}$, pelo que as ilações são também semelhantes.

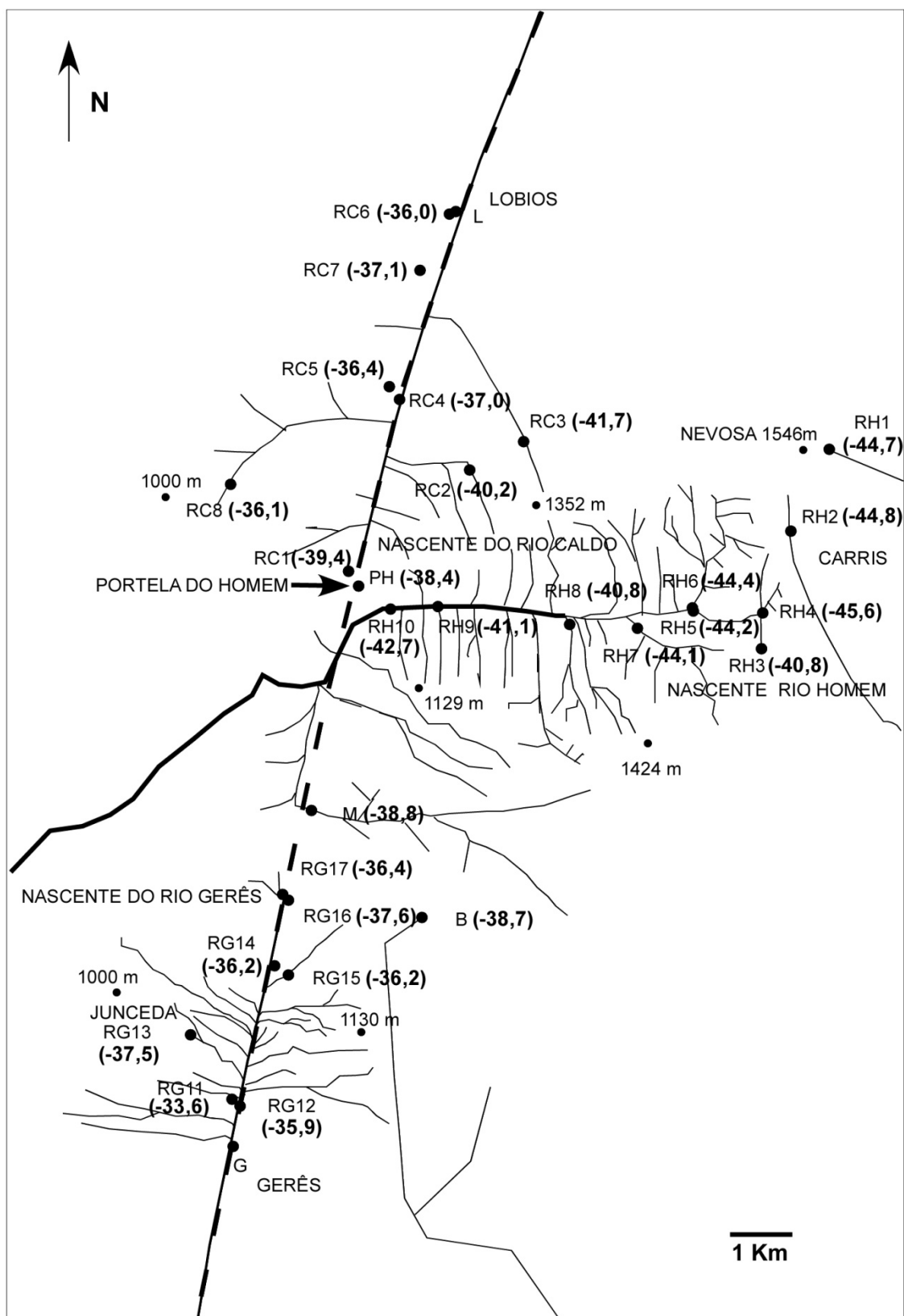


Figura 35 – Variabilidade espacial de Deutério (a linha a traço descontínuo representa a falha Gerês-Lobios; as linhas a cheio representa parte da rede hidrográfica em estudo).

5.2.2- Variabilidade temporal

Apenas as águas minerais de Gerês e Lobios foram colhidas em várias datas. Estes dados isotópicos permitem-nos observar a sua evolução temporal (Figura 36).

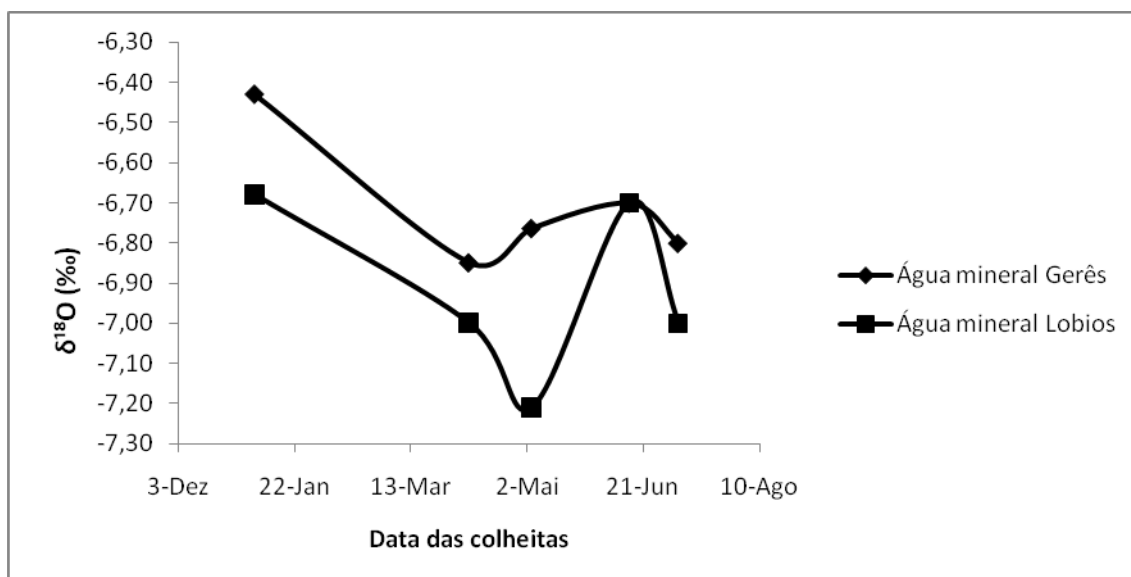


Figura 36 – Variabilidade temporal das águas minerais de Gerês e Lobios no teor em $\delta^{18}\text{O}$ (colheitas efectuadas em 5-Janeiro-2010, 7-Abril-2010, 4-Maio-2010, 15-Junho, 6-Julho-2010).

Como se observa na Figura 36, verifica-se um acompanhamento da evolução do conteúdo isotópico das águas minerais, sendo a água de Lobios globalmente mais leve que a do Gerês, à excepção da amostragem de 15 junho 2010, onde os teores são iguais.

No caso do deutério, os teores de Lobios são sistematicamente mais leves que os teores de Gerês (Figura 37). Isto sugere um efeito sazonal que poderá estar relacionado com o fenómeno de mistura de água termal profunda com águas mais superficiais.

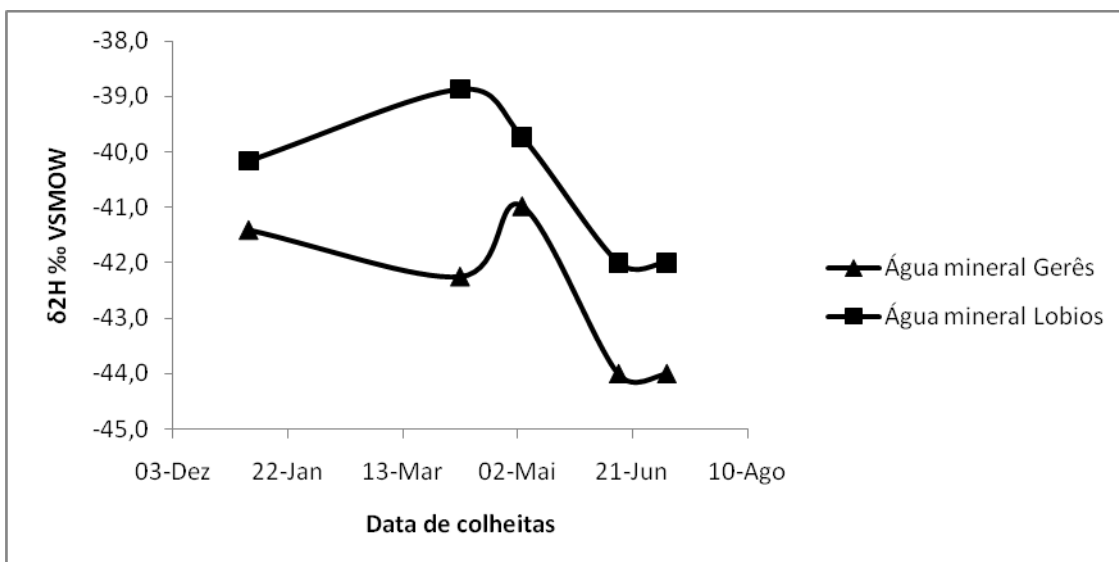


Figura 37 – Variabilidade temporal das águas minerais de Gerês e Lobios no teor em $\delta^2\text{H}$ (colheitas efectuadas em 5-Janeiro-2010, 7-Abril-2010, 4-Maio-2010, 15-Junho, 6-Julho-2010).

5.2.3- Origem das águas minerais

Como foi descrito oportunamente, um dos objectivos deste trabalho é tentar aprofundar o conhecimento sobre a proveniência das águas minerais de Gerês e Lobios. Nesse sentido, vamos contrastar num diagrama $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ as amostras colhidas neste estudo com a recta meteórica regional do noroeste da Península Ibérica definida por Oliveira e Lima (2010), onde se enquadra o sector estudado (Figura 38).

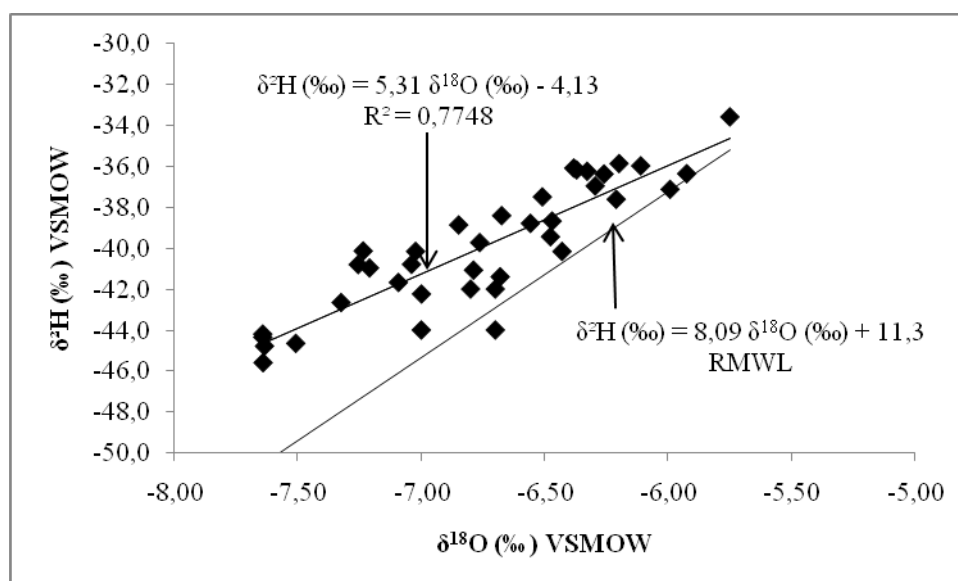


Figura 38 – Composição isotópica das amostras de água recolhidas na área de estudo e a recta meteórica regional definida por Oliveira e Lima (2010) para o noroeste da Península Ibérica (RMWL).

Como se pode observar na Figura 42, as amostras de água colhidas neste estudo definem uma recta distinta da recta proposta por Oliveira e Lima (2010) tanto no declive, como no excesso de deutério. Esta discrepância pode ter duas explicações: ou estamos na presença de uma recta meteórica local para o sector estudado diferente da recta meteórica regional, ou estamos na presença de uma variação sazonal da recta meteórica regional. De facto, Lee *et al.* (1999) salientam que as rectas meteóricas são construídas a partir de dados que apresentam importantes variações sazonais.

Lima (2001), ao tratar dados de águas meteóricas da estação do Porto (Figura 39), incluída na rede global de monitorização isotópica da precipitação da Agência Internacional de Energia Atómica (GNIP-IAEA), definiu uma equação de mínimos quadrados ($\delta^2\text{H} = 5,79 \cdot \delta^{18}\text{O} - 0,69$) diferente da recta meteórica regional proposta por Oliveira e Lima (2010). O valor do declive desta recta é, contudo, semelhante ao obtido no presente estudo.

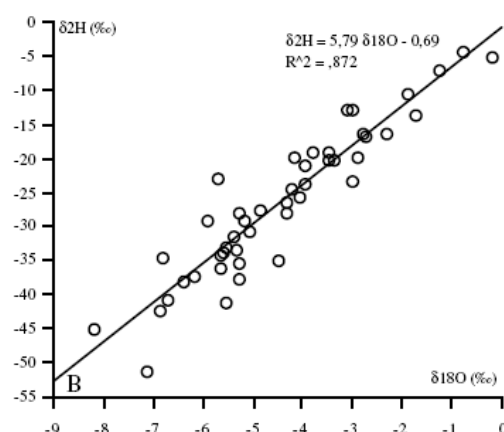


Figura 39 - Diagramas $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$. Dados relativos às amostras de precipitação da estação do Porto. Extraído de Lima (2001).

Na Figura 40 apresentam-se os dados isotópicos das amostras recolhidas neste estudo, juntamente com a recta meteórica regional de Oliveira e Lima (2010) e a equação do Porto (Lima, 2001).

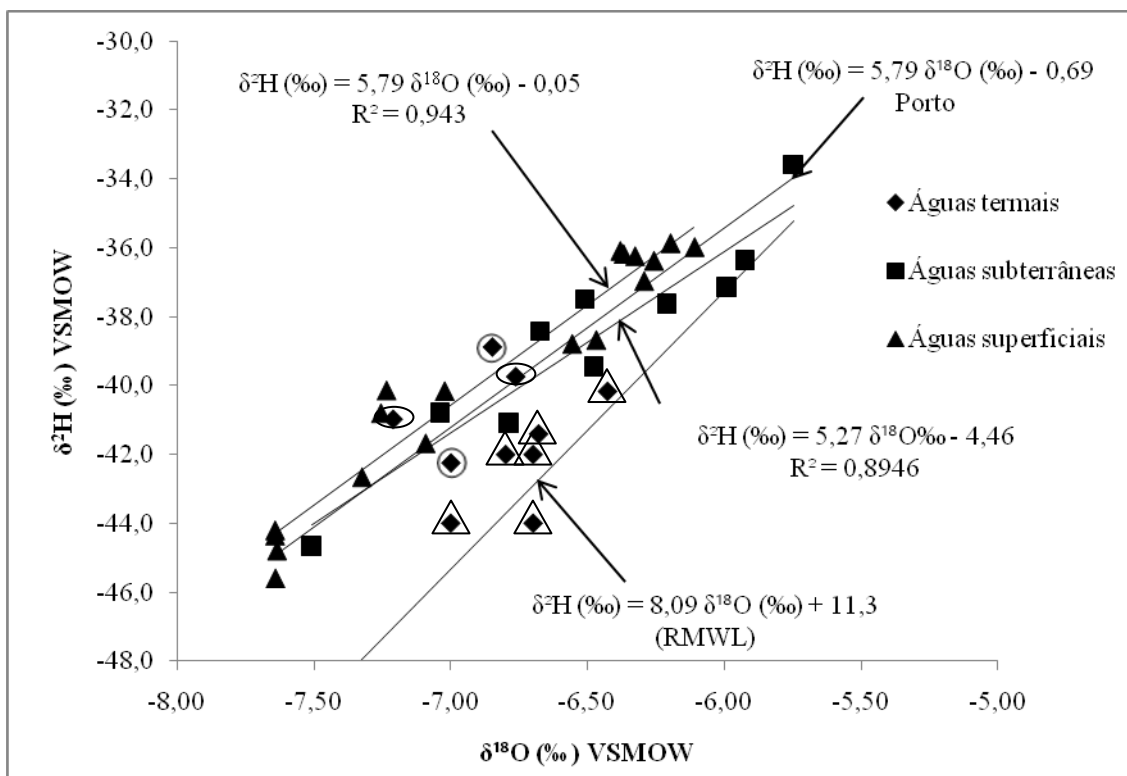


Figura 40 - Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das diferentes águas colhidas neste estudo (superficiais, subterrâneas e termais); recta meteórica regional (RMWL) de Oliveira e Lima (2010); equação do Porto (Lima, 2001).

Como se pode observar, a projecção dos pontos representativos no diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ mostra que a equação de mínimos quadrados ($\delta^2\text{H} = 5,79 \cdot \delta^{18}\text{O} - 0,69$) apresentada por Lima (2001), apresenta um declive e excesso de deutério relativamente semelhante à equação de mínimos quadrados das águas superficiais definidas neste estudo. Não podemos deixar de observar também que os teores relativos às águas termais apresentam uma grande dispersão. Uma possível explicação tem a ver com o facto das águas termais mostrarem uma variação sazonal, controlada pelo fenómeno de mistura de águas subsuperficiais, pois enquanto as águas superficiais e subterrâneas foram recolhidas num único período (3 dias), os dados das águas termais referem-se a amostras colhidas ao longo de 6 meses, abrangendo os meses de Inverno e Primavera. Com efeito, as amostras das águas termais colhidas na mesma altura das não minerais (envolvidas num círculo) enquadram-se na linha de tendência das águas não minerais, enquanto as mais afastadas temporalmente (envolvidas em triângulos) estão mais perto da recta meteórica regional, afastando-se das outras linhas de tendência apresentadas. As amostras envolvidas na orla elipsóide são as que temporalmente estão mais próximas das colheitas envolvidas em círculo e portanto também se enquadram na linha de tendência das águas não minerais.

Com base nas amostras de água superficial e subterrânea não mineral considera-se que a recta meteórica local pode ser descrita pela equação de mínimos quadrados de $\delta^2\text{H}$ (‰) = $5,37 \delta^{18}\text{O}$ (‰) - 3,26 (Figura 41).

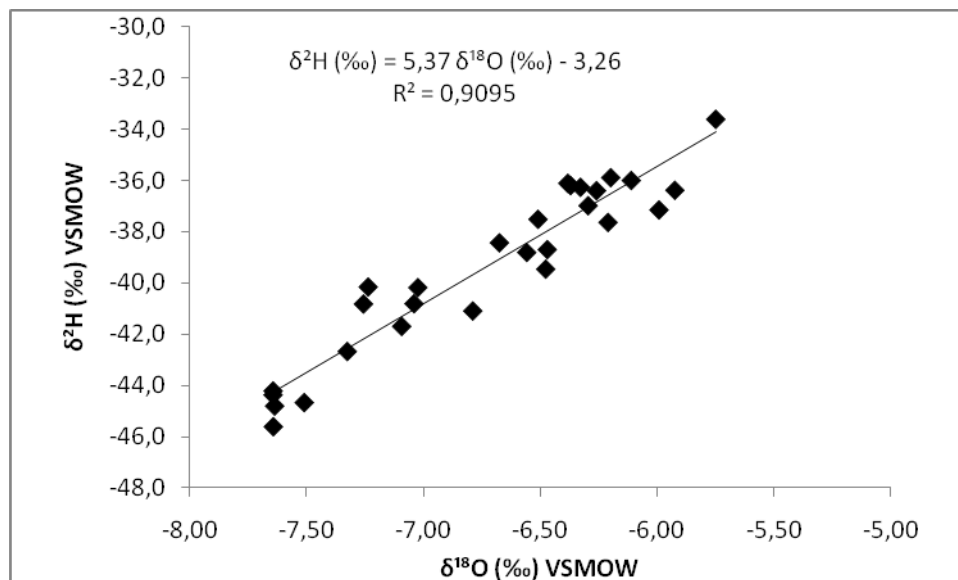


Figura 41 – Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais e subterrâneas não minerais para a zona de estudo.

A variação do conteúdo isotópico que se verifica ao nível das águas termais poderá dever-se a um fenómeno de mistura de águas subsuperficiais, as quais apresentam variações sazonais do seu conteúdo isotópico. Estas variações repercutem-se nas águas minerais, provocando a variabilidade isotópica observada. Portanto, admite-se que existe um fenómeno de mistura de águas minerais profundas com águas subsuperficiais e que estas assumem o controlo da variação isotópica observada.

A correlação entre a condutividade eléctrica e os teores $\delta^{18}\text{O}$ (‰) das amostras de água termal de Gerês apoia a hipótese de mistura com águas subsuperficiais (Figura 42). De facto, como podemos observar, à medida que o teor em $\delta^{18}\text{O}$ fica mais pesado, a condutividade diminui, sugerindo a existência de mistura de água mineral profunda (que apresenta um teor mais leve), com água subsuperficial mais pesada (infiltrada em menores altitudes). Como se depreende, estas águas, sendo menos mineralizadas, vão provocar a diminuição da condutividade da água termal. Para a água mineral de Lobios, não se verifica qualquer correlação, provavelmente pela menor influência da água subsuperficial.

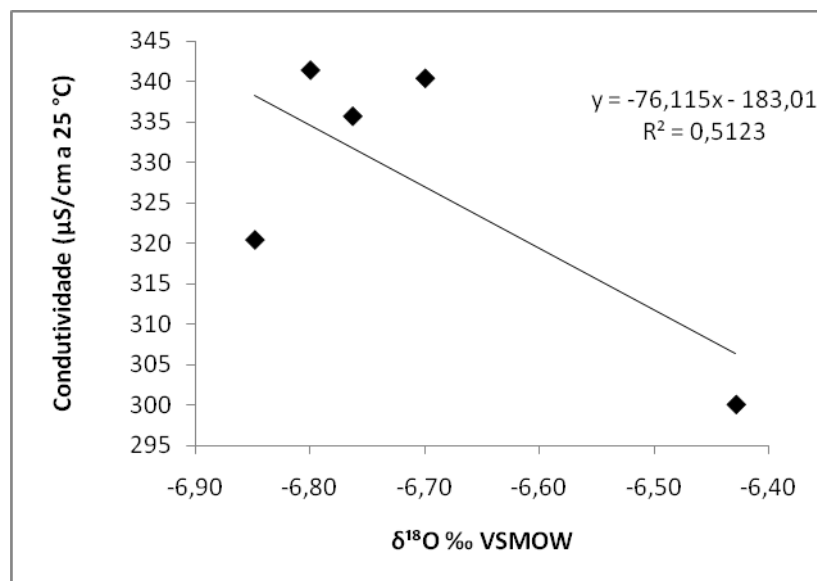


Figura 42 – Diagrama de dispersão dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ e de condutividade elétrica das amostras de água termal de Gerês.

Assumindo então um fenómeno de mistura para as águas minerais, a sua componente profunda pode ter várias origens. A composição isotópica média da água mineral de Gerês é de -6,71‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e -40,55‰ para o $\delta^2\text{H}$ e, para Lobios, a composição isotópica média da água mineral é de -6,92‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e - 42,5‰ para o $\delta^2\text{H}$. Projectando estes valores num diagrama $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, obtém-se um ponto cuja posição, comparada com a recta meteórica global (ou regional), permitirá tirar ilações acerca da sua origem (Figura 43).

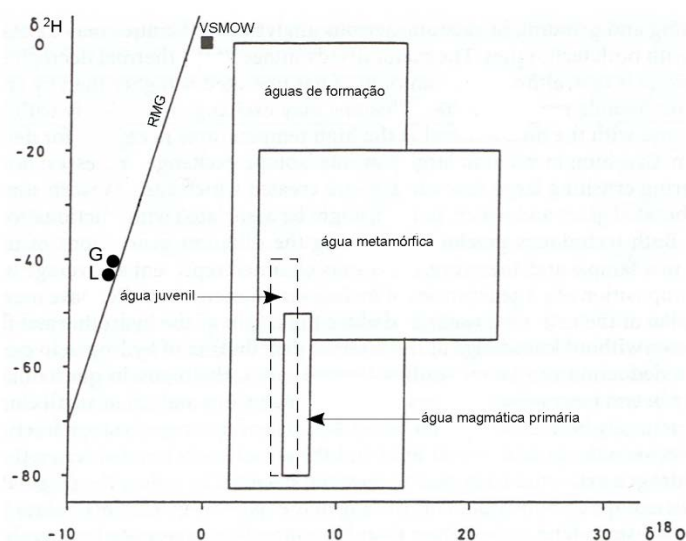


Figura 43 – Composições isotópicas de diferentes tipos de água subterrânea incluindo a recta meteórica global (RMG). Representação das águas minerais de Gerês (ponto G) e Lobios (ponto L). Diagrama adaptado de Lima (2010).

Como se observa na Figura 47, os pontos representativos das composições isotópicas das águas minerais de Gerês e Lobios projectam-se praticamente sobre a recta meteórica global, excluindo qualquer tipo de outra origem para além da meteórica. Ainda que os teores de $\delta^2\text{H}$ das águas minerais de Gerês e Lobios sejam compatíveis com outras origens, nomeadamente metamórfica e juvenil, o certo é que os teores negativos do $\delta^{18}\text{O}$ deixam de fora estas origens.

O afastamento dos valores isotópicos ao padrão VSMOW mostra que as águas termais não terão afinidade directa com a água do mar, pois os teores medidos mostram um empobrecimento isotópico, compatível com fenómenos de fraccionamento ocorridos no percurso das massas de ar ao longo do continente. Como conclusão, podemos dizer que as águas minerais de Gerês e Lobios são exclusivamente, ou quase exclusivamente de origem meteórica.

5.2.4- Áreas de recarga dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios

Como referimos anteriormente, considerando as águas minerais de Gerês e Lobios de origem meteórica e tendo por base o fraccionamento isotópico associado à progressão das massas de ar em direcção aos continentes, materializado essencialmente pelo chamado efeito de altitude, é possível estimar as altitudes médias de recarga aquífera.

Considerando o gradiente altimétrico proposto por Oliveira e Lima (2010), estimou-se a altitude média de recarga das águas subterrâneas, tendo-se obtido, em alguns casos, valores superiores às altitudes dos relevos envolventes à área de estudo. No caso das águas minerais, a estimativa assim efectuada apresenta valores de altitude de 1 200 m para a água mineral de Gerês e 1 300 m para a água mineral de Lobios. Porém, aplicando este mesmo gradiente às águas não minerais, as estimativas efectuadas ultrapassam as cotas mais elevadas da Serra de Gerês, sugerindo que o gradiente utilizado não se aplica à região em estudo, aspecto já enfatizado por Oliveira e Lima (2010) ao referirem que, para cotas superiores a 1 000 m, o teor isotópico é menos dependente da altitude.

Desta forma, com base nos valores isotópicos das águas subterrâneas não minerais colhidas no âmbito deste estudo, determinou-se um gradiente altimétrico das águas de

infiltração, traduzido por um empobrecimento de 0,16‰ de $\delta^{18}\text{O}$ por 100 m de aumento de altitude (Figura 44).

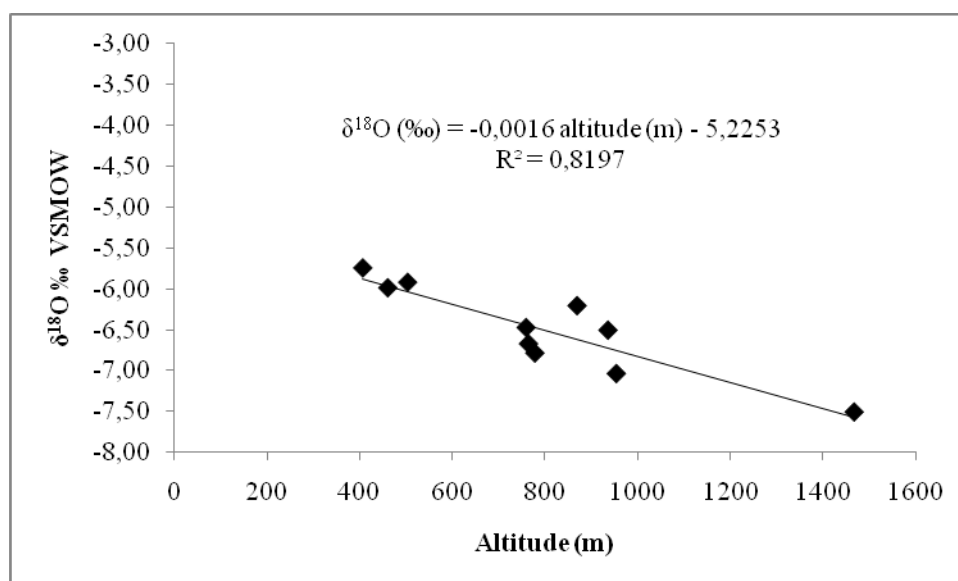


Figura 44 – Variação da composição isotópica das águas subterrâneas da área de estudo em função da altitude dos locais de recolha.

Com uma composição isotópica média de -6,71‰ de $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW para o Gerês, obtém-se uma altitude média de recarga de 928 m (Figura 45). Na ocorrência de Lobios, apresentando uma média de -6,91 de $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW, estima-se uma altitude de 1 053 m (Figura 45). Contudo, temos que ter em conta que estes valores estimados estão subavaliados, pois as águas subterrâneas terão sido infiltradas a cotas mais elevadas e, portanto, os valores das altitudes de recarga estarão também eles subavaliados.

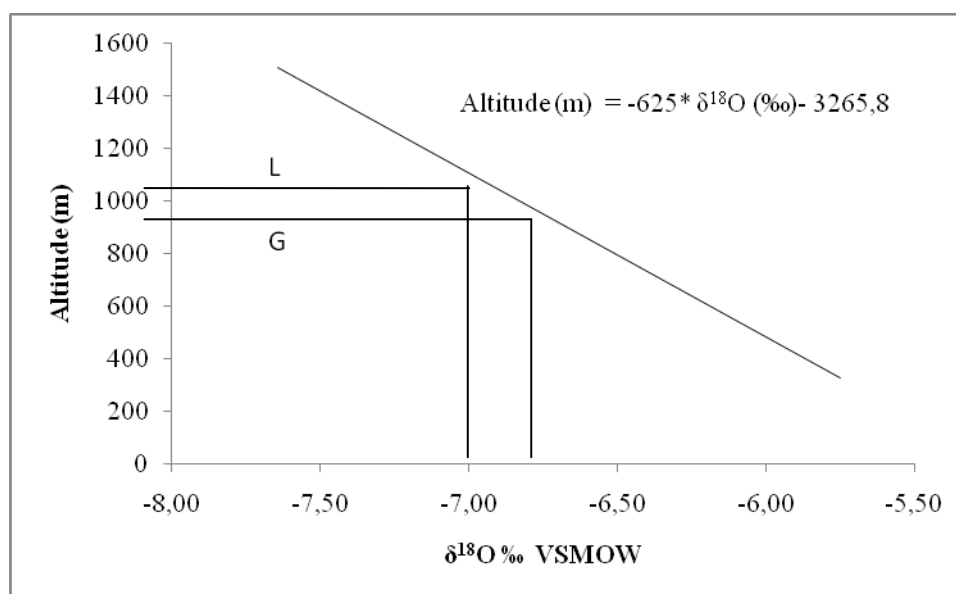


Figura 45 – Altitudes médias de recarga das emergências de Gerês (G) e Lobios (L).

Outro factor que contribui para a subavaliação destas altitudes é o fenómeno de mistura de água que altera o teor isotópico das águas termais, enriquecendo-as em isótopos pesados.

O Quadro 15 apresenta os teores isotópicos das várias amostras das águas minerais de Gerês e Lobios e a respectiva altitude de recarga estimada com base no gradiente antes definido.

Quadro 15 – Teores isotópicos e respectivas altitudes calculadas através da equação $\text{Altitude (m)} = -625 * \delta^{18}\text{O (‰)} - 3265,8$.

| Amostra | $\delta^{18}\text{O (‰)}$ | Altitude (m) |
|---------|---------------------------|--------------|
| L1 | -6,68 | 909 |
| L2 | -7,00 | 1109 |
| L3 | -7,21 | 1240 |
| L4 | -6,70 | 922 |
| L5 | -7,00 | 1109 |
| G1 | -6,43 | 752 |
| G2 | -6,85 | 1014 |
| G3 | -6,76 | 961 |
| G4 | -6,70 | 922 |
| G5 | -6,80 | 984 |

Da análise do Quadro 15 verifica-se que a água mineral de Gerês apresenta uma altitude máxima de 1 014 m e mínima de 752 m. A altitude máxima calculadada para a água mineral de Lobios é de 1 240 m e a altitude mínima é de 909 m.

No sentido de se perceber melhor as diferenças apresentadas no Quadro 24 entre as altitudes de recarga e os respectivos teores isotópicos, apresentam-se na Figura 46 os teores isotópicos e as altitudes de recarga da emergência hidromineral de Gerês considerando o gradiente definido anteriormente.

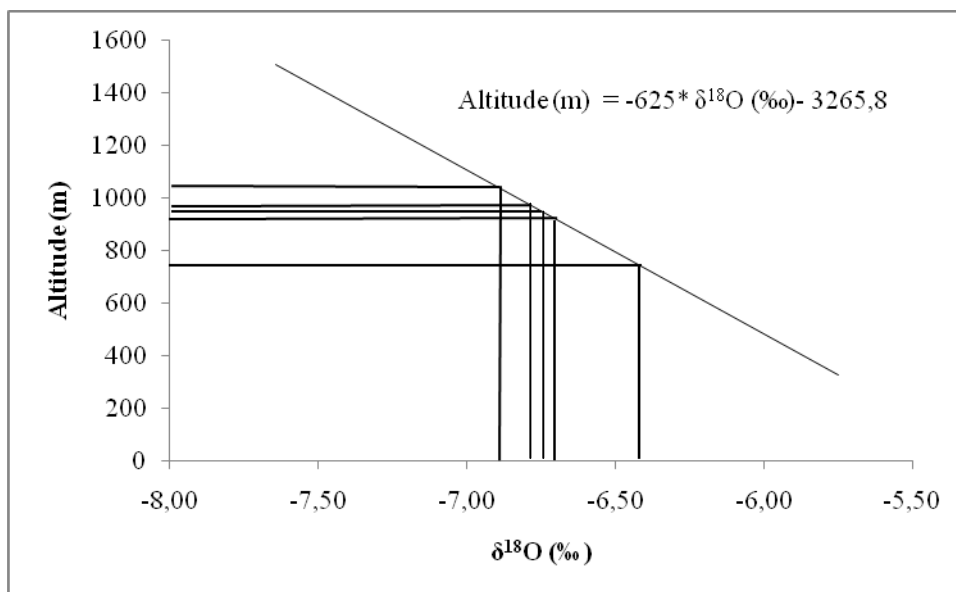


Figura 46 – Diagrama de dispersão dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ e a altitude das amostras de água termal de Gerês.

De facto, como se observa na Figura 50, as diferenças de altitudes correspondentes são elevadas, resultante de uma variação isotópica relacionada com o fenómeno de mistura com águas de diferentes teores isotópicos.

A subvalorização destas altitudes de recarga tem subjacente erros de vária ordem, nomeadamente erros de medição, mistura de águas e a definição da equação não ter como base amostras de água de precipitação, mas tendo sido elaborada com base em amostras de água subterrânea não mineral. O mesmo acontece com a água mineral de Lobios onde, apesar de apresentar altitudes maiores que as do Gerês, estas altitudes estão também subvalorizadas (Figura 47).

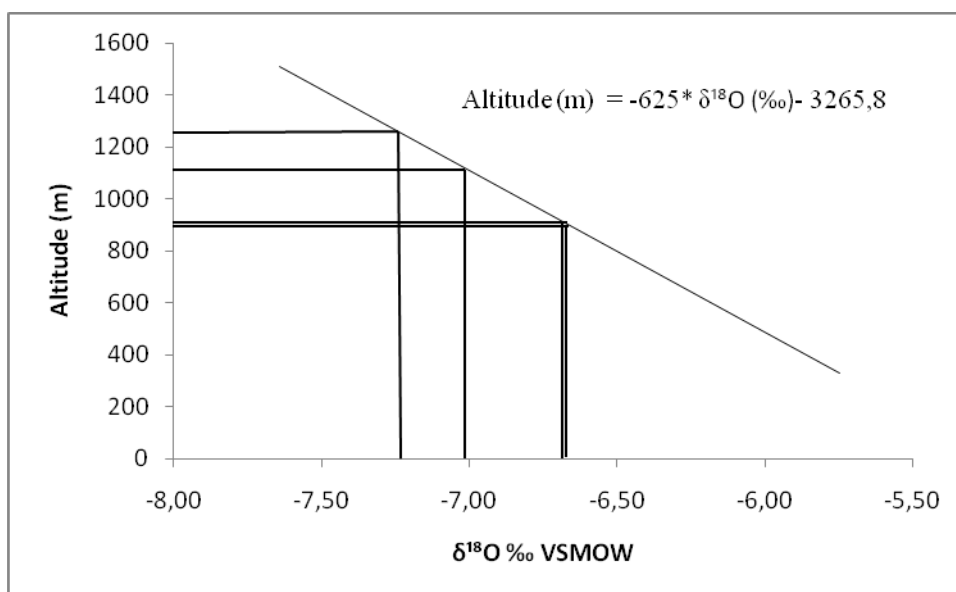


Figura 47 - Diagrama de dispersão dos teores de $\delta^{18}\text{O}$ e a altitude das amostras de água termal de Lobios.

Considerando que as águas minerais têm, em parte, a mesma área de recarga, estas estarão em “equilíbrio isotópico” em profundidade. As variações isotópicas das águas minerais na emergência apenas serão explicadas por fenómenos de mistura com água subsuperficial. Assim sendo, o valor mais leve encontrado nas águas minerais é de - 7,21‰ de $\delta^{18}\text{O}$ (Lobios) pelo que este valor será adoptado para a definição da área de recarga nas duas águas minerais. Nestas condições de acordo com o gradiente altimétrico antes definido, a altitude média de recarga do sistema hidrominral de Gerês-Lobios é de, aproximadamente, 1 300 m. Altitudes desta ordem de grandeza são atingidas nos relevos envolventes às ocorrências hidrominerais de Gerês e Lobios, nomeadamente na parte Este da Falha Gerês-Lobios, nas linhas de cumeada que delimitam a bacia hidrográfica do Rio Homem. Admite-se então uma recarga comum confinada a esta bacia hidrográfica. No entanto, os teores isotópicos mais pesados das águas minerais são compatíveis com altitudes mais baixas, sugerindo uma infiltração mais próxima das emergências de Gerês e Lobios. Como tal, as fracturas onde estão instalados o Rio Gerês (Gerês) e o Rio Caldo (Lobios) constituem importantes estruturas de recarga das águas minerais em estudo.

Com base no descrito, e independentemente do valor exacto da altitude média de recarga, pode dizer-se que a recarga dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios deverá ocorrer em áreas circundantes às emergências, nomeadamente no sector Este da Falha Gerês-Lobios, que apresenta altitudes superiores a 1 200 m, e na própria Falha Gerês-Lobios.

Estes dados vêm apoiar a hipótese de Lima (2001) que apresenta uma área de recarga para as ocorrências de Gerês e Lobios (Figura 48) por volta dos 1 300 m. Acrescenta ainda que os Carris seriam um local limite (a recarga deve-se efectuar dos Carris para oeste) da recarga das águas minerais, já que, as maiores altitudes se apresentam nesta zona, decrescendo altimetricamente para o lado Oeste.



Figura 48 - Delimitação da potencial área de recarga das ocorrências hidrominerais de Gerês e Lobios (adaptado de Lima, 2001).

5.2.5- Graus de mistura e ascensão das águas minerais

De acordo com o já anteriormente mencionado, os teores isotópicos das águas minerais em profundidade serão estáveis e constantes, pois não se altera o teor isotópico em profundidade, admitindo-se, à partida, que os teores na emergência seriam também eles constantes ao longo do tempo. Porém, verifica-se uma variação nos teores isotópicos nas amostras recolhidas nas emergências de Gerês e Lobios. De facto, estas variações não são compatíveis com a estabilidade que as águas minerais atingem em profundidade, devendo-se então à mistura da água mineral profunda com água subterrâneas pouco profundas mais próximas das emergências. As variações observadas sugerem, não só um grau de mistura das águas minerais com águas subsuperficiais mas também que essa mistura não é sempre a mesma e é controlada por factores climáticos, como a precipitação.

No caso da água mineral de Gerês, o grau de mistura deverá ser maior do que em Lobios, pois para além de apresentar teores isotópicos mais pesados, apresenta também temperaturas de emergência aproximadamente 30° C mais baixas do que no caso da água mineral de Lobios, embora esta diferença não esteja exclusivamente relacionada com os fenómenos de mistura.

Assim, a mistura de uma água infiltrada na bacia hidrográfica do Rio Homem (considerando um valor isotópico médio de -7,40‰ de $\delta^{18}\text{O}$) com uma água infiltrada no Rio Gerês (onde apresenta um valor médio de -6,30‰ de $\delta^{18}\text{O}$), conduziria a teores isotópicos intermédios, compatíveis com os encontrados na água mineral de Gerês.

Assim, considerando o seu teor mais baixo ($-6,85\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$), a proporção de mistura é de 50% de água subterrânea profunda e 50% de água subterrânea pouco profunda. Admitindo os mesmos teores, mas agora para o teor isotópico mais pesado ($-6,43\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$) obtém-se uma percentagem de 12% de água mineral profunda com 88% de água subterrânea pouco profunda.

Para Lobios, considerando as mesmas condições, no teor isotópico mais leve e consequentemente com menor mistura ($-7,21\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$) obtém-se valores de 83% de água mineral profunda e de 17% de água subsuperficial. Com o teor mais pesado ($-6,68\text{‰}$ de $\delta^{18}\text{O}$), obtemos um grau de mistura de 35% de água mineral profunda com 65% de água subsuperficial.

Os graus de mistura da água mineral de Gerês variam entre 50% e 12% de água mineral profunda. Quanto maior o grau de mistura, mais baixa será a temperatura da água mineral e mais diluída será a sua composição química. Como se viu oportunamente, os valores mais baixos de condutividade estão associados a amostras com teor isotópico mais pesado. Os graus de mistura da água de Lobios variam entre 83% e 35% de água mineral profunda.

Em face do exposto conclui-se que a água mineral de Lobios, possuindo teores isotópicos mais leves, apresenta menor grau de mistura que a água mineral de Gerês.

A ascensão e emergência das águas minerais parecem de algum modo estar relacionadas com a existência de filões de rocha básica transversais à Falha Gerês-Lobios, os quais constituirão as principais barreiras hidrogeológicas, permitindo a ascensão das águas minerais. O fenómeno é coadjuvado por filões e veios de quartzo que localmente aumentam a permeabilidade do meio. As diferenças entre as águas minerais de Lobios e Gerês podem estar associadas à maior abertura do vale do Rio Caldo (Lobios) à medida que se aproxima da emergência. Sendo o vale menos encaixado do que na emergência de Gerês, tal favoreceria, por descompressão, a ascensão da água mineral de Lobios. Assim, esta ascensão poderá ser mais rápida que a da água mineral de Gerês onde, consequentemente, emergirá com uma temperatura maior que a água mineral de Gerês. Aliada a esta ascensão, temos graus de mistura associados. Por conseguinte, o fluido profundo infiltrado no Rio Homem, durante a ascensão vai misturar-se com águas subterrâneas pouco profundas infiltradas no Rio Gerês (emergência de Gerês) e no Rio Caldo (emergência de Lobios) sendo que, na generalidade, a água mineral de Gerês apresenta um maior grau de mistura com águas subterrâneas pouco profundas.

6. MODELO CONCEPTUAL

Um modelo conceptual é uma representação de conceitos e das suas inter-relações na tentativa de simular a realidade (Lima, 2010).

Em hidrogeologia, os modelos conceptuais são utilizados para descrever o funcionamento dos sistemas hidrogeológicos. A construção destes modelos é baseada em dados de natureza geológico-estrutural, geomorfológica, hidrogeológica, hidrogeoquímica e geotermométrica (Lima e Oliveira, 2007).

A conceptualização de um modelo hidrogeológico dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios permitirá reunir toda a informação apresentada anteriormente, facilitando a compreensão dos mecanismos envolvidos na génese e composição da água mineral natural. No entanto, não deixa de lado a incerteza subjacente a algumas interpretações efectuadas.

A base de fundamento deste modelo conceptual contempla uma origem exclusivamente meteórica das águas minerais de Gerês e Lobios. O circuito hidrogeológico dos sistemas hidrotermais tem início na infiltração da precipitação na chamada área de recarga que está circunscrita a três bacias hidrográficas distintas. A principal bacia hidrográfica é a parte inicial do Rio Homem, que se encontra situada nos pontos culminantes da Serra de Gerês e será uma área de recarga comum às duas emergências hidrominerais. No entanto, a área de recarga das águas minerais não se circunscreve apenas à bacia hidrográfica do Rio Homem, incluindo também a bacia hidrográfica do Rio Gerês na água mineral de Gerês e a bacia hidrográfica do Rio Caldo para a água mineral de Lobios. Por conseguinte, as águas minerais de Gerês e Lobios são geneticamente águas de mistura de componente subterrânea profunda (área de recarga no Rio Homem) com água subterrânea menos profunda (área de recarga nas bacias hidrográficas dos Rios Gerês e Caldo).

Tratando-se de um meio granítico, a circulação subterrânea da água faz-se quase exclusivamente através de fracturas. Assim, a circulação de água em profundidade estará associada principalmente a dois grandes acidentes: um de direcção ENE-WSW onde se instalou o Rio Homem e outro de direcção NNE-SSW, correspondente à Falha Gerês-Lobios. Estas fracturas constituirão os principais eixos colectores e de escoamento subterrâneo. Assim, à medida que a água meteórica se infiltra ao longo da Falha do Rio Homem dirigir-se-á, em profundidade, em direcção à Falha Gerês-Lobios. Uma vez nesta Falha, os fluidos seguem a direcção da mesma, mas divergem em dois

sentidos opostos. No seu fluxo para Sul a água atingirá a nascente do Gerês, enquanto para Norte alcançará a emergência de Lobios. Durante esta percolação, as águas podem atingir profundidades até 4 800 m e temperaturas de reservatório provavelmente não inferiores a 115 °C, onde vão adquirindo a sua mineralização. Na figura 49 está representado, de forma esquemática e simplificada, o modelo conceptual do sistema hidromineral de Gerês-Lobios.

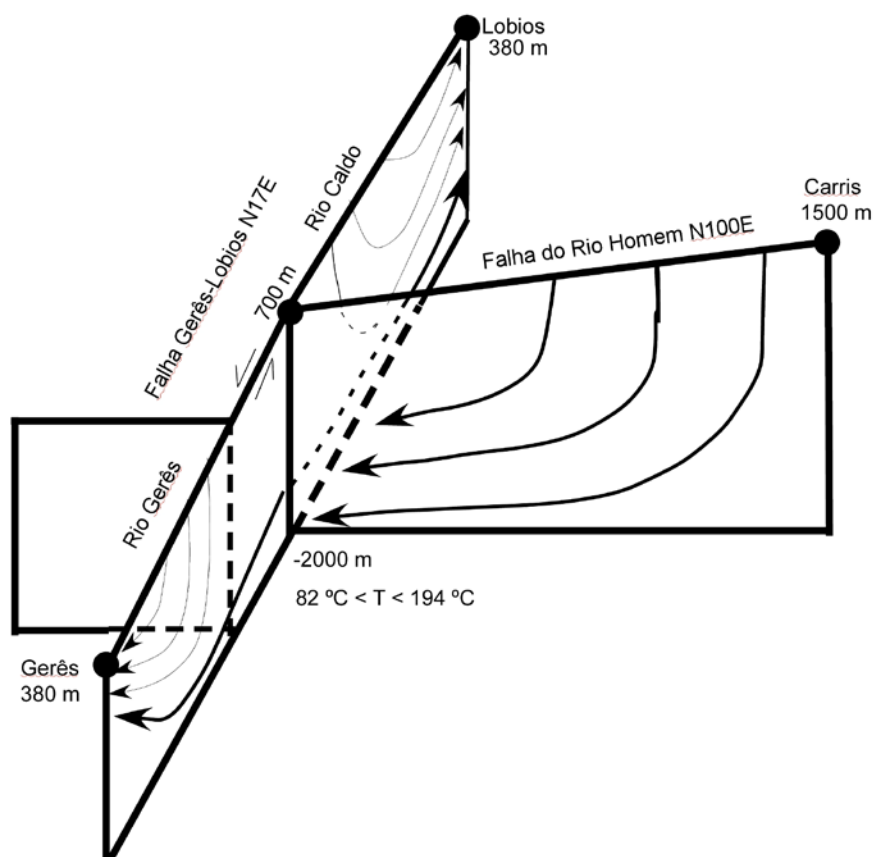


Figura 49: Modelo conceptual dos sistemas hidrominerais de Gerês e Lobios.

A mineralização das águas minerais de Gerês e Lobios é anómala em termos regionais, devido às concentrações elevadas de alguns dos seus constituintes. A composição destas águas não parece explicável unicamente pelos processos que governam a mineralização das restantes águas subterrâneas regionais, admitindo-se a intervenção de outros fenómenos menos vulgares, como ascensão de fluidos profundos. Segundo Calado (2001), o eventual processo magmático profundo gerador destes fluidos estaria relacionado com uma pluma mantélica que, abortando antes de se manifestar à superfície, estará num processo de desgasificação, produzindo dióxido de

carbono e flúor. Esta pluma induziria a fusão parcial de níveis crustais, gerando a mineralização das águas em alguns componentes em quantidades anormais, nomeadamente o flúor e o boro.

A ascensão e emergência das águas minerais parecem de algum modo estar relacionadas com a inclusão de filões perpendiculares à Falha Gerês-Lobios que constituirão as principais barreiras geológicas, permitindo a ascensão das águas minerais coadjuvada pelos veios de quartzo presentes em abundância na região. Também poderá estar associada à ascensão da água mineral de Lobios a maior abertura do vale à medida que se aproxima da emergência. Sendo o vale menos encaixado do que na emergência de Gerês, permitiria, por descompressão, a ascensão da água mineral de Lobios. Assim, esta ascensão poderá ser muito mais rápida que a da água mineral de Gerês onde, conseqüentemente, emergirá com uma temperatura maior que a água mineral de Gerês. Estes fluidos apresentarão uma mineralização muito superior à das águas minerais tal como surgem na emergência. Será, por isso, durante a ascensão que o fluido profundo ficará diluído por mistura com águas subterrâneas pouco profundas que provêm da infiltração nas bacias hidrográficas do Rio Gerês e do Rio Caldo.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foi efectuado um estudo hidrogeológico das ocorrências hidrominerais de Gerês e Lobios no sentido de aperfeiçoar o modelo conceptual do sistema hidromineral. Tal estudo baseou-se essencialmente em dados isotópicos tanto das próprias águas minerais naturais como das águas subterrâneas não minerais e mesmo das águas superficiais da região.

As águas minerais de Gerês e Lobios inserem-se na fácies bicarbonatada-sódica, apresentando teores de flúoreto elevados, podendo atingir concentrações da ordem de 12,5 mg/L. Nas componentes menor e vestigial destas águas destacam-se os seguintes parâmetros: boro, arsénio, rubídio, estrôncio, molibdénio, cézio e tungsténio. As águas não minerais da região circundante às águas minerais apresentam maioritariamente uma composição cloretada-sódica, existindo algumas águas que caem no domínio bicarbonatado-sódico.

As águas minerais apresentam teores isotópicos médios de -6,71‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ para o Gerês e -6,91‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ para Lobios. No que concerne aos teores médios de deutério, a água mineral de Gerês apresenta um teor de -40,55‰ VSMOW e a água mineral de Lobios apresenta um teor médio de -42,5‰ VSMOW. Por sua vez, as águas subterrâneas não minerais apresentam teores isotópicos entre -5,75‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ e -7,51‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$. Os teores de deutério variam entre -33,6‰ VSMOW de $\delta^2\text{H}$ e -44,7‰ VSMOW de $\delta^2\text{H}$. As águas superficiais apresentam teores isotópicos que variam entre -6,11‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$ e -7,64‰ VSMOW de $\delta^{18}\text{O}$. Os teores de deutério situam-se entre -35,9‰ VSMOW de $\delta^2\text{H}$ e -45,6‰ VSMOW de $\delta^2\text{H}$.

A assinatura isotópica das águas minerais de Gerês e Lobios é compatível com uma origem exclusivamente meteórica.

A mineralização das águas minerais, nomeadamente os seus teores elevados em flúor, não parece explicável apenas pela interacção água-rocha, sendo necessário recorrer a outros processos, designadamente ascensão de fluidos profundos.

Com base na aplicação de vários geotermómetros químicos foram estimadas temperaturas de reservatório maioritariamente superiores a 100 °C. Estas temperaturas são compatíveis com circuitos profundos de ordem quilométrica, sendo estimadas profundidades iguais ou superiores a 1 800 m, considerando um gradiente geotérmico de 4 °C/100 m.

O circuito hidrogeológico do sistema hidrotermal tem início na infiltração da precipitação que cai na área de alimentação das estruturas de recarga, circunscrita a três bacias hidrográficas distintas: Rio Homem, Rio Gerês e Rio Caldo. As estruturas de recarga correspondem às zonas de Falha onde estão instalados a porções inicial do Rio Homem, do Rio Gerês e do Rio Caldo. Assim, numa primeira fase, a água infiltra-se através de uma estrutura ENE-WSW (Rio Homem), percolando em profundidade e em direcção à estrutura NNE-SSW. Esta estrutura receptora conduz a água para norte e para Sul da Zona de confluência com a estrutura ENE-WSW até aos pontos de descarga natural, ou seja, as emergências de Lobios e Gerês, respectivamente. Ao longo da Falha NNE-SSW, ocorre também infiltração, decrescendo a profundidade de percolação com a aproximação às zonas de emergência.

A ascensão e emergência das águas minerais parecem estar relacionadas com a existência de filões transversais à Falha Gerês-Lobios, os quais constituirão as principais barreiras hidrogeológicas. Esta ascensão é coadjuvada pelos filões e veios de quartzo, os quais aumentam a permeabilidade do meio. Os fluidos termais nas emergências são, assim, o resultado de mistura de águas com diferentes composições químicas e isotópicas e distintas profundidades de circulação.

As interpretações efectuadas, especialmente as aduzidas a partir das técnicas isotópicas, têm como pressuposto uma certa estabilidade climática ao longo do tempo que constitui a história do sistema hidrotermal em estudo.

Para finalizar este trabalho deixamos algumas sugestões de futuros trabalhos hidrogeológicos de modo a esclarecer algumas dúvidas remanescentes:

- Definição de uma recta meteórica local para o Gerês comparando a recta proposta neste trabalho;
- Estimar a idade das águas de Gerês e Lobios recorrendo a técnicas isotópicas especialmente no que respeita aos teores de trítio e carbono 14 e daí tentar investigar se as águas minerais foram infiltradas num clima mais frio que o actual e de que forma isso influenciaria os teores isotópicos das águas minerais;
- Analisar as águas minerais na sua composição química e biológica e investigar de que forma a biologia existente nas águas minerais interfere na sua composição química na emergência e de que forma isso intervém na sua acção terapêutica;

- Monitorizar os teores isotópicos das águas minerais de Gerês e Lobios durante um periodo de tempo alargado e relacionar as variações isotópicas medidas com as variações climáticas;
- Utilizar a metodologia apresentada neste trabalho e aplicá-la noutro sistema hidrogeológico semelhante;
- Estudar os índices de saturação de alguns minerais das águas termais de Gerês e Lobios e tentar estimar uma temperatura de reservatório mais aproximada à realidade;
- Investigar a origem da mineralização, nomeadamente no que concerne ao flúor e tentar explicar as quantidades anormais medidas nas águas minerais.

8. BIBLIOGRAFIA

- Acciaiuoli, L. (1944) – *Águas de Portugal: Minerais e de Mesa*. História e Bibliografia. Vol. 2, Ministério da Economia, Direcção Geral de Minas e serviços Geológicos, Lisboa, 254 p.
- Acciaiuoli, L. M. C. (1952) *Le Portugal Hydromineral*. Vol. 2, Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos. Lisboa, 859 p.
- Adar, E. M. ; Dody, A. ; Geyh, M. A. ; Yair, A. ; Yakirevich, A. ; Issar, A. S. (1998) – Distribution of Stable Isotopes in Arid Storms. I. Relation Between the Distribution of Isotopic Composition in Arid Rainfall and in the Consequent Runoff. *Hydrogeology Journal*, 6: 50-65.
- Albu, M.; Banks, D.; Nash, H. (1997) – Mineral and Thermal Groundwater Resources. In: *Mineral and Thermal Water Resources*, Albu, M.; Banks, D.; Nash, H. (coords.), Chapman & Hall: 1-202.
- Almeida, A.; Almeida, J. (1988) – *Inventário Hidrológico de Portugal: Minho*, Vol 4. Lisboa, 505 p.
- Almeida, C.; Calado, C. (1993) - Chemical Components of Deep Origin in Sulphide Waters of the Portuguese Sector of the Hesperian Massif, in Sheila and David Banks (eds.), "Hydrogeology of Hard Rocks", *Memoires of the XXIVth Congress IAH*, 28th June-2nd July, As (Oslo), Norway, Geological Survey of Norway, 377-387.
- Arnórsson, B. (1983) – Chemical Equilibria in Iceland geothermal Systems. Implications for Chemical Geothermometry Investigations. *Geothermics*, 12: 119-128.
- Bedmar, A. P. (1994) – *Composición Isotópica de las Precipitaciones y Aguas Subterráneas de la Península Ibérica*. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas. CEDEX, Madrid, 139 p.

- Blasch, K. W.; Bryson, J. R. (2007) - Distinguishing Sources of Ground Water Recharge by Using $_2\text{H}$ and $_{18}\text{O}$. *Ground Water* Vol. 45, No 3:294-308 p.
- Calado, C. (1993) – Águas Sulfúreas Alcalinas e Gasocarbónicas na Península Ibérica: Distribuição e Controlo Geotectónico. *Com. XII. Reunião Oeste Peninsular*, Vol. 1: 235-245.
- Calado, C.; e Almeida, C. (1993) - Geoquímica do flúor em águas minerais da zona Centro-Ibérica. IX Semana de Geoquímica de Língua Portuguesa e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Memórias Nº 3 da Univ. do Porto, Ed. F. Noronha, M.Marques e P. Nogueira, Porto, 319-323.
- Calado, C. (1995) – Carta das Nascentes Minerais: Notícia explicativa. Atlas do Ambiente. Direcção-Geral do Ambiente, Lisboa, 37 p.
- Calado, C. (2001) – A Ocorrência de Água Sulfúrea Alcalina no Maciço Hespérico: Quadro Hidrogeológico e Quimiogénese. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 462 p.
- Carvalho, M. R.; Cruz, J. V.; Almeida, C.; Silva, M. O. (1990) - Hidrogeoquímica das Águas dos Granitos Hercínicos das Beiras. In *Geolis*, IV Vol (1-2): 229-248.
- Clark, I.; Fritz, P. (1997) – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, 328 p.
- DGEG (2010) – [www. Dgge.pt](http://www.Dgge.pt)
- Drever, J. I. (1988) – *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 437 p.
- Ferreira, A.B.; Romani, J.R.V.; Zêzere, J.L.; e Rodrigues, M.L. (1999) - A glaciação plistocénica da Serra do Gerês: vestígios geomorfológicos e sedimentológicos. Centro de Estudos geográficos, Rel.37, Lisboa, 150 p.

- Foulliac, C.; Michard, G. (1981) – Sodium/Lithium Ratio in water Applied to Geothermometry of Geothermal Reservoirs. *Geothermics*, 10: 55-70.
- Fournier, R. O.; Truesdell, A. H. (1974) – Geochemical Indicators of Subsurface Temperature – Part 2. Estimation of Temperature and Fraction of Hot Water Mixed With Cold Water. *Journ. Res. U. S. Survey*, 2: 263-270.
- Fournier, R. O.; Truesdell, A. H. (1973) – An Empirical Na-K-Ca Geothermometer for Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 1255-1275.
- Fournier, R. O. (1979) – Geochemical and Hydrological Considerations and the Use of Enthalpy-Chloride Diagrams in the Prediction of Underground Conditions in Hot-spring Systems. *Journ. Volcanol. Geotherm. Res.*, 5: 1-16.
- Froehlich, K.; Kralik, M.; Papesch, W.; Rank, D.; Scheifinger, H.; Stichler, W. (2008) - Deuterium Excess in Precipitation of Alpine Regions – Moisture Recycling, *Isotopes Environ. Health S* 44 (1), 61 p.
- Gat, J. R.; Mook, W. G.; Meijer, H. A. J. (2001) - Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications Vol. 2: Atmospheric Water (UNESCO-IAEA, Vienna), 113 p.
- Gat, J. R. (2010) – *Isotope Hydrogeology: A study of the Water Cycle*. Series on environmental sciences and management, Vol. 6, Imperial College Press, London, 189 p.
- Giggenbach, W. F.; Gonfiantini, R.; Jangi, B. L.; Truesdell, A. H. (1983) – Isotopic and Chemical Composition of Parbaty Valley Geothermal Discharges, North-West Himalaya, India, *Geothermics*, 12: 199-222.
- Giggenbach, W. F. (1988) – Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2749-2765.

- Gourcy, L. L.; Groening, M.; Aggarwal, P. K. (2007) – Stable oxygen and hydrogen isotopes in precipitation. In: *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science* (P. K. Aggarwal, J. R. Gat, K. F. O. Froehlich, eds.) Springer, 39-51.
- Hall, A. (1996) – *Igneous Petrology* (2nd edition). Longman Group Limited, 551 p.
- Hoefs, J. (1997) – *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 201 p.
- IAEA/WMO (1998) – Global Network for Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Release 2 May 1998. URL:
<http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnimain.htm>.
- IGM (2001) - *Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro*. Instituto Geológico e Mineiro Versão Online no site do INETI:
http://eGeo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/indice.htm.
- Ivanov, V. V. (1979) - Genetic Classification of Mineralized Waters. In Barbara Slowanska and Zofia Pakulska (eds.), "Hydrogeochemistry of Mineralized Waters". *Proceedings of IAH Conference of Cieplice Spa* (Poland), 99-115.
- Julivert, M.; Fontboté, J.; Ribeiro, A.; Conde, L. (1972) – *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1/1 000 000*. Instituto Geológico y Minero de España.
- Julivert, M.; Fontboté, J.; Ribeiro, A.; Conde, L. (1977) – *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Instituto Geológico y Minero de España, Servicio de Publicaciones, Ministerio de Industria, Madrid, 113 p.
- Kendall, C.; Coplen, T. B. (2001) - Distribution of Oxygen-18 and Deuterium in River Waters Across the United States, *Hydrol. Process.* 15, 1363.

- Lee, K. S. ; Wenner, D. B. ; Lee, I. (1999) – Using H- and O-Isotopic Data for Estimating the Relative Contributions of Rainy and Dry Season Precipitation to Groundwater: Example From Cheju Island, Korea. *Journal of Hydrology*, 222: 65-74.
- Lepierre, C. (1930-31) – Chimie et Physico-Chimie des Eaux. In: *Le Portugal Hydrologique et Climatique*, Indústrias Gráficas (Ed.), Lisboa: 75-106.
- Lima, A. S.; Silva, M. O.; Carreira, P. M.M.; Nunes D. (1999) - An Isotopic Study of Groundwater in Granitic Terrains (Northwest Portugal). Ninth Annual V.M. Goldschmidt Conference, LPI Contribution No 971,171–172.
- Lima, A. S. (2001) – *Hidrogeologia de terrenos graníticos (Minho-Portugal)*. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 451 p.
- Lima, A. S. (2004) – Thermal Hydrosystem of Gerês Spa (Northwestern Portugal): Proposal of a Conceptual Model. *U.S. EPA/NGWA Fractured Rock Conference: State of the Science and Measuring Success in Remediation*. September 13-15.
- Lima, A. S.; Silva, M. O. (2004) - Contributo dos Isótopos Estáveis de Oxigénio e Hidrogénio para a Definição de Áreas de Recarga. In: Extended Abstracts of the XXXIII Congress IAH and 7º Congress ALHSUD, Zacatecas, México, 11-15.
- Lima, A. S. (2010) – *Composição e Origem das Águas Minerais Naturais: Exemplo de Caldas da Saúde*. Edições Almedina. SA. 246 p.
- Lopes, A. L. (1892) – *Aguas Minero-Medicinaes de Portugal*. M. Gomes, Livreiro-Editor, Lisboa, 476 p.
- Marques, J. M.; Carreira, P. M.; Marques, J. E.; Chaminé, H. I.; Matias, M. J.; Rocha, L.; Monteiro Santos, F. A. (2007) - Contribuição da hidrologia isotópica para a avaliação da vulnerabilidade à poluição de sistemas hidrominerais : revisão de casos de estudo em Portugal Continental. *I Congresso Iberoamericano de Agua, Agricultura e Meio Ambiente Cuenca*. Espanha, 10 p.

- Mazor, E. (1991) – *Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 274 p.
- Medeiros, A. C.; Teixeira, C.; Lopes, J. T. (1975) – Carta Geológica de Portugal à escala de 1/50 000: notícia explicativa da folha 5-B, Ponte da Barca. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos. Lisboa, 61 p.
- Mendes, A. (1994) - *O maciço granítico de Peneda-Gerês. Petrologia, mineralogia e geoquímica*. Trabalho de síntese apresentado no âmbito das PAPCC, 157 p.
- Mendes, A. (2001) - *Geocronologia e Petrogénese do Maciço Granítico Pós-Tectónico de Peneda Gerês (ZCI, Norte de Portugal e Galiza)*. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, Braga.
- Merlivat, L.; Jouzel, J. (1979) - Global Climatic Interpretation of the Deuterium – Oxygen-18 Relationship for Precipitation, *J. Geophys. Res.* 84, 5029.
- Mook, W. G. (2000) – *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications. Volume I: Introduction. Theory, Methods, Review.* UNESCO/IAEA, Viena, 280 p.
- Narciso, A. (1930-31) – Histoire des Thermes. In: *Le Portugal Hydrologique et Climatique*, Indústrias Gráficas (Ed.), Lisboa: 11-30 p.
- Neves, L. F.; Pereira, A. C. (2004) - Radioactividade natural e ordenamento do território: o contributo das Ciências da Terra. *Geonovas*, 103-114 p.
- Nicholson, K. (1993) – *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 263 p.
- Nieva, D.; Nieva, R. (1987) – Developments in Geothermal Energy in Mexico, Part 12 – A Cationic composition Geothermometer for Prospection of Geothermal Resources. *Heat Recovery and CHP*, 7: 243-258 p.

- Noronha, F. (1984) - *Mineralizações espacial e geneticamente associadas ao maciço granítico da Serra do Gerês. Um exemplo de zonalidade*. Cuadernos Xeolóxicos de Laxe, 7, 87-99 p.
- Oliveira, A. C; Lima, A. S. (2007) – Mineral waters of northwestern of the Iberian Peninsula: estimation of the mean altitude of recharge areas based on isotopic data. *Actas do “XXXV IAH Congress: Groundwaters and Ecosystems”*; Lisboa, 17-21 de Setembro de 2007, 8 p, publicação em CD-ROM.
- Oliveira, A. C; Lima, A. S. (2010) – Spatial Variability in the Stable Isotopes of Modern Precipitation in the Northwest of Ibéria. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. Vol. 46, No 1, 13-26 p.
- Onac, B. P.; Pace-Graczyk, K.; Atudirei, V. (2008) - Stable Isotope Study of Precipitation and Cave DripWater in Florida (USA): Implications for Speleotherm-Based Paleoclimate Studies, *Isotopes in Environmental and Health Studies*. Vol. 44 No 2, 149 p.
- Oppenheimer, J.; Eaton, A. D. (1986) – Quality Control in Mineral Analysis. In *Proc. Water Quality Technology Conference (Houston, Texas, December 8-11, 1985)*. American Water Works Association, Denver, Colorado: 15 – 33 p.
- Piper, A. M. (1944) – A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of the American Geophysical Union*, 25: 914-923 p.
- Rozanski, K.; Araguas-Araguas, L.; Gonfiantini, R. (1993) - Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation, *Geophys. Monogr.* 78, 1.
- Schöeller, H. (1962) – *Les Eaux Souterraines*. Ed. Masson, Paris, 642 p.
- Tonani, F. (1980) – Some Remarks on the Application of Geochemical Techniques in Geothermal Exploration. *Proc. Adv. Eur. Geoth. Res.*, Second Symposium, Strasbourg, 428-443 p.

Torres, A.; Narciso, A.; Lepierre, C.; Luzes, O. (1930-1935) - *Le Portugal Hydrologique et Climatique*. D.-Geral Minas e Serviços Geológicos. Lisboa. 4 vols. 812 p.

Truesdell, A. H. (1976) – Summary of section III. Geochemical Techniques in Exploration. *Proc. Second United Nations Symposium on the development and Use of Geothermal Resources*. San Francisco: 53-79 p.

Truesdell, A. H.; Fournier, R. O. (1977) – Procedure for Estimating the Temperature of a Hot-water Component in a Mixed Water by Using a Plot of Silica Verses Enthalpy. *Journ. Research U. S. Geol. Survey*, 5:49-52 p.

Vera, J. A.; Abad, I.; Abati, J.; Almodóvar, G. R.; Olazábal, A. A.; Álvarez-Marrón, J.; Andonaegui, P.; Aramburu, C.; Arbizu, M.; Arenas, R.; Ayarza, P.; Azor, A.; Bahamonde, J. R.; Barba, P.; Barbero, L.; Lorenzo, J. C. B.; Bastida, F.; Bea, F.; Bellido, F.; Bulnes, M.; Carbonell, R.; Carracedo, M.; Casquet, C.; Castiñeiras, P.; Castro, A.; Colmenero, J. R.; Corretgé, L. G.; Crespo-Blanc, A.; Cuesta, A.; De la Rosa, J. D.; García, F. D.; Balda, M. A. D.; Montes, A. D.; Donaire, T.; Viruete, J. E.; Expósito, I.; Farias, P.; Rodríguez, C. F.; Fernández, F. J.; Fernández, L. P.; Fernández-Suárez, J.; Floor, P.; Galán, G.; Galindo, C.; Gallastegui, G.; Vintaned, J. A. G.; García-López, S.; García-Moreno, O.; Ibarguchi, J. I. G.; Barreiro, J. G.; González, F.; Casado, J. M. G.; González del Tánago, J.; Clavijo, E. G.; Cuadra, P.G.; Lodeiro, F. G.; Menéndez, L. G.; Gutiérrez-Alonso, G.; Gutiérrez-Marco, J. C.; Hacar, M. P.; Heredia, N.; Huertas, M. J.; Pedro, R. J. S.; Larrea, F. J.; Liñan, E.; Llana-Fúnez, S.; Díaz, F. L.; Moro, F. J. L.; López-Plaza, M.; Macaya, J.; Marcos, A.; Martínez, F. J.; Catalán, J. R. M.; Poyatos, D. M.; Méndez-Bedia, I.; Mendía, M.; Merino-Tomé, O.; Montero, P.; Moreno, C.; Moreno, F.; Moreno-Eiris, E.; Motis, K.; Navidad, M.; Nieto, F.; Orejana, D.; Alonso, M. V. P.; Pascual, E.; Perejón, A.; Pérez-Estaún, A.; Pieren, A.; Pulgar, J. A.; Quesada, C.; Rábano, I.; Orellana, J. A. R.; Robardet, M.; Alonso, M. D. R.; Rodríguez-Fernández, L. R.; Pascual, F. J. R.; Sáez, R.; Salvador, C.; Sánchez de Posada, L. C.; Martínez, S. S.; Santos-Zalduegui, J. F.; Sarmiento, G.; Scarrow, J.; Sierra, S.; Simancas, J. F.; Suárez, O.; Valenzuela, A.; Vegas, R.; Velilla, N.; Villa, E.; Villar, P.; Villaseca,

C.; (2004) – *Geología de España*. Sociedad Geológica de España. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 884 p.

ANEXOS

Quadro 1 - Composição aniônica das águas não minerais (mg/L).

| Amostra | Fluoreto (F ⁻) | Cloreto (Cl ⁻) | Nitrito (NO ₂ ⁻) | Brometo (Br ⁻) | Nitrato (NO ₃ ⁻) | Fosfato (PO ₄ ³⁻) | Sulfato (SO ₄ ²⁻) | Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) |
|-------------|----------------------------|----------------------------|---|----------------------------|---|--|--|--|
| RC5 | 0,02 | 2,5 | 0,09 | 0,02 | 0,04 | <0,03 | 0,7 | 11,25 |
| RC7 | <0,01 | 2,5 | 0,07 | 0,04 | 0,09 | <0,03 | 0,2 | 14,98 |
| RG11 | <0,01 | 2,8 | 0,08 | 0,02 | 0,4 | <0,03 | 1,6 | 13,49 |
| RC6 | 0,2 | 2,8 | 0,07 | 0,02 | 0,2 | <0,03 | 1,0 | 10,46 |
| RC8 | 0,02 | 2,7 | 0,07 | 0,02 | 0,1 | <0,03 | 0,5 | 3,87 |
| RH3 | <0,01 | 2,4 | 0,07 | 0,01 | 0,2 | <0,03 | 0,7 | 1,81 |
| RH5 | 0,04 | 2,1 | 0,07 | 0,02 | 0,2 | <0,03 | 0,5 | 2 |
| RH7 | 0,05 | 2,4 | 0,07 | 0,02 | 0,3 | <0,03 | 0,6 | 1,94 |
| RH10 | 0,07 | 2,2 | 0,06 | 0,02 | 0,2 | <0,03 | 0,6 | 2,62 |
| RG12 | <0,01 | 2,6 | 0,06 | 0,03 | 0,3 | <0,03 | 0,9 | 5,03 |

Quadro 2 – Composição catiônica das águas não minerais (mg/L).

| Amostra | Sódio (Na ⁺) | Magnésio (Mg ²⁺) | Potássio (K ⁺) | Cálcio (Ca ²⁺) | Sílica (SiO ₂) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| RC5 | 3,28 | 0,293 | 0,18 | 0,8 | 6,0 |
| RC7 | 4,23 | 0,291 | 0,33 | 0,9 | 7,2 |
| RG11 | 3,08 | 0,327 | 0,27 | 1,9 | 5,2 |
| RC6 | 3,69 | 0,220 | 0,27 | < 0,7 | 4,5 |
| RC8 | 1,91 | 0,172 | 0,1 | < 0,7 | 2,5 |
| RH3 | 1,26 | 0,131 | 0,09 | < 0,7 | 0,6 |
| RH5 | 1,14 | 0,121 | 0,08 | < 0,7 | 0,9 |
| RH10 | 1,31 | 0,139 | 0,09 | < 0,7 | 1,2 |
| RG12 | 2,12 | 0,186 | 0,14 | < 0,7 | 3,4 |

Quadro 3 – Componente vestigiária das águas subterrâneas.

| Componente Vestigiária | RC5 (µg/L) | RC7 (µg/L) | RG11 (µg/L) |
|------------------------|------------|----------------|-------------|
| Lítio (Li) | 2 | 2 | 2 |
| Berílio (Be) | 0,4 | <0,1 | 0,3 |
| Alumínio (Al) | 17 | 12 | 21 |
| Escândio (Sc) | 2 | 3 | 2 |

| | | | |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Titânio (Ti) | 1,3 | 1,5 | 1,2 |
| Vanádio (V) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Crômio (Cr) | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| Manganês (Mn) | 0,6 | 0,4 | 1,4 |
| Ferro (Fe) | <10 | <10 | <10 |
| Cobalto (Co) | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Níquel (Ni) | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Cobre (Cu) | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Zinco (Zn) | <0,5 | 4,7 | 2 |
| Arsênio (As) | 0,16 | 0,3 | 0,09 |
| Gálio (Ga) | <0,01 | <0,01 | 0,01 |
| Germânio (Ge) | <0,01 | <0,01 | 0,01 |
| Selênio (Se) | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Bromo (Br) | 17 | 32 | 16 |
| Rubídio (Rb) | 1,42 | 2,32 | 1,7 |
| Estrôncio (Sr) | 4,82 | 5,65 | 5,77 |
| Ytrio (Y) | 0,133 | 0,04 | 0,891 |
| Zircônio (Zr) | <0,01 | <0,01 | 0,01 |
| Nióbio (Nb) | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Molibdênio (Mo) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Rutênio (Ru) | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Paládio (Pd) | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Prata (Ag) | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Cádmio (Cd) | 0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Índio (In) | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Estanho (Sn) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Antimônio (Sb) | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Telúrio (Te) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Iodo (I) | <1 | <1 | <1 |
| Césio (Cs) | 0,221 | 0,237 | 0,275 |
| Bário (Ba) | 0,4 | 0,6 | 1,2 |
| Urânio (U) | 0,917 | 0,078 | 0,544 |
| Lantânio (La) | 0,051 | 0,011 | 0,239 |
| Cério (Ce) | 0,065 | 0,018 | 0,09 |
| Praseodímio (Pr) | 0,017 | 0,004 | 0,09 |
| Neodímio (Nd) | 0,071 | 0,014 | 0,468 |
| Samário (Sm) | 0,023 | 0,005 | 0,144 |
| Európio (Eu) | 0,002 | <0,001 | 0,005 |
| Gadolínio (Gd) | 0,022 | 0,005 | 0,15 |
| Térbio (Tb) | 0,004 | 0,001 | 0,024 |
| Disprósio (Dy) | 0,021 | 0,007 | 0,138 |
| Hólmio (Ho) | 0,005 | 0,002 | 0,03 |
| Érbio (Er) | 0,012 | 0,005 | 0,088 |
| Túlio (Tm) | 0,002 | <0,001 | 0,013 |
| Ítérbio (Yb) | 0,015 | 0,006 | 0,084 |

| | | | |
|----------------|--------|--------|--------|
| Lutécio (Lu) | 0,002 | <0,001 | 0,013 |
| Háfnio (Hf) | 0,001 | <0,001 | 0,002 |
| Tântalo (Ta) | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Tungsténio (W) | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Rénio (Re) | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Ósmio (Os) | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| Platina (Pt) | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Ouro (Au) | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| Mercúrio (Hg) | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Tálio (Tl) | 0,005 | 0,01 | 0,007 |
| Chumbo (Pb) | 0,04 | 0,05 | 0,07 |
| Bismuto (Bi) | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Tório (Th) | 0,005 | 0,002 | <0,001 |

Quadro 4 – Componente vestigiária das águas superficiais.

| Componente Vestigiária | RC6 (µg/L) | RC8 (µg/L) | RH3 (µg/L) | RH5 (µg/L) | RH10 (µg/L) | RG12 (µg/L) |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Lítio (Li) | 7 | 3 | <1 | 1 | 2 | 2 |
| Berílio (Be) | 0,1 | 0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| Alumínio (Al) | 33 | 58 | 77 | 58 | 45 | 29 |
| Escândio (Sc) | 2 | <1 | <1 | <1 | <1 | 1 |
| Titânio (Ti) | 1 | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,8 |
| Vanádio (V) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Crômio (Cr) | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| Manganês (Mn) | 1,3 | 1,1 | 3,7 | 2,2 | 0,8 | 0,5 |
| Ferro (Fe) | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Cobalto (Co) | 0,008 | 0,008 | 0,02 | 0,015 | 0,008 | 0,005 |
| Níquel (Ni) | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Cobre (Cu) | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Zinco (Zn) | <0,5 | 4,3 | 6,6 | 2,2 | 1,5 | 1 |
| Arsênio (As) | 0,62 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,07 |
| Gálio (Ga) | 0,03 | 0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 |
| Germânio (Ge) | 0,09 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Selênio (Se) | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Bromo (Br) | 13 | 8 | 6 | 6 | 6 | 12 |
| Rubídio (Rb) | 2,46 | 0,716 | 0,631 | 0,589 | 0,711 | 1,06 |
| Estrôncio (Sr) | 4,57 | 2,48 | 1,51 | 1,55 | 1,71 | 2,79 |
| Ytrio (Y) | 0,246 | 0,406 | 0,204 | 0,226 | 0,233 | 0,314 |
| Zircônio (Zr) | 0,01 | 0,01 | <0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Nióbio (Nb) | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Molibdênio (Mo) | 0,3 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Rutênio (Ru) | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Paládio (Pd) | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Prata (Ag) | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |

| | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cádmio (Cd) | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Índio (In) | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Estanho (Sn) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Antimônio (Sb) | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Telúrio (Te) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Iodo (I) | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Césio (Cs) | 1,18 | 0,128 | 0,056 | 0,063 | 0,135 | 0,196 |
| Bário (Ba) | 1,2 | 0,5 | 1,8 | 0,9 | 0,6 | 0,6 |
| Urânio (U) | 0,288 | 1,5 | 0,123 | 0,238 | 0,301 | 0,442 |
| Lantânio (La) | 0,068 | 0,073 | 0,042 | 0,058 | 0,035 | 0,1 |
| Cério (Ce) | 0,077 | 0,111 | 0,103 | 0,088 | 0,043 | 0,054 |
| Praseodímio (Pr) | 0,027 | 0,028 | 0,016 | 0,021 | 0,016 | 0,037 |
| Neodímio (Nd) | 0,121 | 0,119 | 0,077 | 0,096 | 0,075 | 0,151 |
| Samário (Sm) | 0,036 | 0,05 | 0,03 | 0,036 | 0,032 | 0,051 |
| Európio (Eu) | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Gadolínio (Gd) | 0,04 | 0,054 | 0,032 | 0,035 | 0,037 | 0,051 |
| Térbio (Tb) | 0,006 | 0,01 | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,009 |
| Disprósio (Dy) | 0,04 | 0,062 | 0,033 | 0,037 | 0,039 | 0,053 |
| Hólmio (Ho) | 0,008 | 0,013 | 0,006 | 0,007 | 0,008 | 0,011 |
| Érbio (Er) | 0,024 | 0,04 | 0,02 | 0,023 | 0,025 | 0,034 |
| Túlio (Tm) | 0,004 | 0,005 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |
| Íterbio (Yb) | 0,029 | 0,047 | 0,023 | 0,023 | 0,031 | 0,037 |
| Lutécio (Lu) | 0,005 | 0,007 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,006 |
| Háfnio (Hf) | 0,002 | 0,003 | <0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| Tântalo (Ta) | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Tungsténio (W) | 0,64 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Rénio (Re) | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Ósmio (Os) | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| Platina (Pt) | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Ouro (Au) | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | <0,002 |
| Mercúrio (Hg) | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Tálio (Tl) | 0,008 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,003 |
| Chumbo (Pb) | 0,07 | 0,09 | 0,018 | 0,09 | 0,07 | 0,08 |
| Bismuto (Bi) | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | <0,3 |
| Tório (Th) | 0,007 | 0,011 | 0,006 | 0,008 | 0,007 | 0,01 |